

**Statische und dynamische magnetische
Eigenschaften von CoPt_3**
—
Nanopartikel im Vergleich zum Volumenmaterial

**Vom Fachbereich Physik
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation**

von

Christian Raeder

aus

Dannenberg

Referent: Prof. Dr. Michael Farle

Korreferent: Prof. Dr. Claus M. Schneider

Tag der mündlichen Prüfung: 22. September 2006

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Zusammenfassung	9
	Abstract	11
3	Grundlagen	13
3.1	Das Phasendiagramm von CoPt_3	13
3.2	Der magnetische Anteil der freien Energiedichte	13
3.3	Superparamagnetismus	20
3.4	Magnetische Resonanz	21
3.4.1	Allgemeine Bewegungsgleichung der Magnetisierung	21
3.4.2	Paramagnetische Resonanz	25
3.4.3	Ferromagnetische Resonanz	27
3.4.4	Magnetische Relaxation und Linienbreite	28
4	Experimentelle Methoden	33
4.1	Aufbau und Funktionsweise des verwendeten FMR-Spektrometers	33
4.2	Röntgen-Zirkular-Dichroismus	36
5	Experimente	43
5.1	CoPt_3	43
5.1.1	Nasschemische Herstellung: Nanopartikel in kolloidaler Suspension	43
5.1.2	Nanopartikel im Polymer	43
5.1.3	Metallische Filme	43
5.1.4	Volumenproben	45
5.2	Strukturelle Messungen	45
5.2.1	Größenverteilung der Nanopartikel	45
5.2.2	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	46
5.2.3	Röntgenbeugung: Volumenproben - Film - Nanopartikel	48
5.3	Magnetismus	50
5.3.1	CoPt_3 -Partikel in Polymer	50
5.3.1.1	Blocking-Temperatur und effektive magnetische Anisotropieenergie- dichte	50

5.3.1.2	Der g-Faktor und die Gilbert-Dämpfung	53
5.3.1.3	Ermittlung der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Partikeln mittels magnetischer Resonanz	55
5.3.1.4	K_{eff} mittels temperaturabhängiger ferromagnetischer Resonanz	57
5.3.1.5	Dipol-Dipol- versus Austauschwechselwirkung mit der „ $\delta\mathbf{m}$ -Methode“	59
5.3.1.6	Einfluss der Orientierung der Partikel auf die Resonanzposition	61
5.3.2	CoPt ₃ -Filme	65
5.3.2.1	Der g-Faktor und die Gilbert-Dämpfung	65
5.3.2.2	Effektive Magnetisierung - Anisotropiekonstante 2. und 4. Ordnung . .	66
5.3.3	CoPt ₃ -Volumenproben	68
5.3.4	Gilbert-Dämpfung in den drei Probensystemen: Volumenmaterial - Filme - Na- nopartikel	70
5.3.5	Elementspezifische Bestimmung von Spin- und Bahnmomenten	71
6	Diskussion und Ausblick	81
6.1	strukturelle und magnetische Daten von CoPt ₃	83
A	Anhang	85
A.1	Linienformen	85
A.1.1	Die Lorentzfunktion	85
A.1.2	Die Gaußfunktion	86
A.1.3	Die Dysonfunktion	87
A.2	Formeln für die freie Energiedichte in kubischer Symmetrie	90
A.3	Konstanten und Abkürzungen	94
A.4	Größen und Einheiten in SI und cgs	95
	Literaturverzeichnis	97
	Lebenslauf	103
	Danksagung	105
	Errata	107

1 Einleitung

Einige wichtige Eigenschaften von ferromagnetischen Materialien verändern sich, wenn man die Abmessungen des Festkörpers in den Nanometerbereich verkleinert [1]. Die Domänenstruktur, das Koerzitivfeld sowie die Curie-Temperatur von Nanopartikeln unterliegen Änderungen im Vergleich zum Volumenmaterial. So sind Nanopartikel in den letzten Jahren zu einem wichtigen Forschungsgegenstand geworden [2]. Ein Grund für diese Änderungen ist unter anderem das große Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen, das bei einem Partikel mit einem Durchmesser von $d = 4 \text{ nm}$ 36% beträgt, wie sich aus Abb. 1.1 ablesen lässt. Das macht Nanopartikel zu einem interessanten Forschungsgebiet bezüglich der Physik von Oberflächen. Die Unterschiede zu Volumenmaterial und metallischen Filmen werden in dieser Arbeit untersucht. Mit abnehmendem Volumen der Partikel gehen diese vom ferromagnetischen

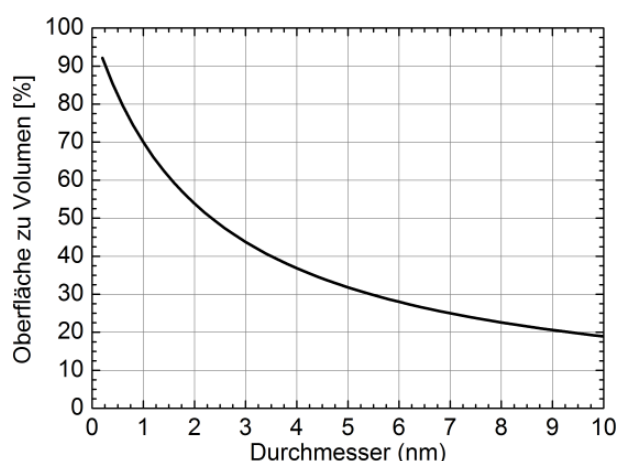


Abbildung 1.1: Prozentualer Anteil von Oberflächenatomen zu Gesamtzahl der Atome abhängig vom Durchmesser eines Partikels. Bei $d = 4 \text{ nm}$ ergibt sich ein Oberflächenanteil von 36.8%.

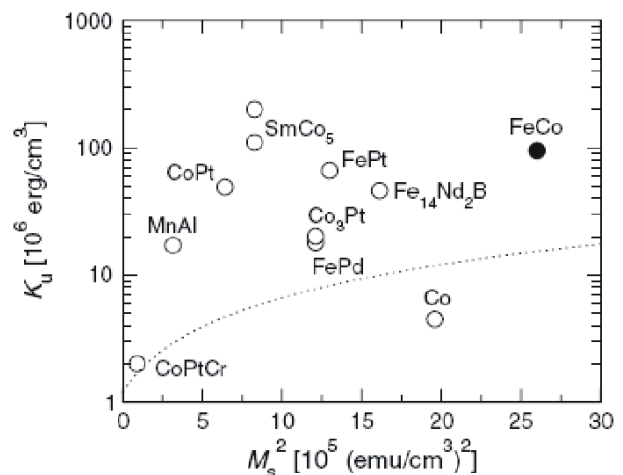
zum superparamagnetischen Verhalten über. Außerdem wird bei Unterschreiten eines bestimmten Volumens die Eindomänigkeit favorisiert. Die Partikel weisen im Allgemeinen eine Größenverteilung auf, so dass der Übergang zum superparamagnetischen Zustand ebenfalls eine Verteilung aufweist. Dies ist bei der Bestimmung der Blocking-Temperatur T_B , die neben der Größe auch durch die magnetische Anisotropieenergiedichte bestimmt ist, zu berücksichtigen. Dabei ist zu beachten, dass die magnetischen Momente der Partikel, abhängig von ihrem Volumen, bei einer bestimmten Temperatur entweder thermisch geblockt sind oder thermischen Fluktuationen unterworfen sind.

Des Weiteren können in Nanopartikeln veränderte Gitterstrukturen auftreten, die Gitterkonstante der hier untersuchten CoPt_3 -Nanopartikel ist gegenüber dem Volumenmaterial um 0.5% vergrößert. Die CoPt_3 -Nanopartikel sind monokristallin, wie mit hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachgewiesen wurde, ebenso wie die enge Größenverteilung mit dem wahrscheinlichsten Durchmesser $d_{\text{mp}} = 4 \text{ nm}$ und einer Streuung von $\sigma = 0.15$. CoPt_3 ist aufgrund des hohen Platinanteils weitgehend stabil gegen Oxidation. Die in dieser Arbeit verwendeten Partikel sind jedoch chemisch ungeordnet, weisen also nicht die $L1_2$ Struktur auf. Das kann dazu führen, dass sich an der

Oberfläche mehr Kobaltatome befinden als es in der geordneten Struktur zu erwarten ist. Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie soll geklärt werden, inwieweit die Stabilität gegen Oxidation auch auf Nanopartikel zutrifft. Die Bestimmung der magnetischen Anisotropieenergiedichte wurde mit zwei verschiedenen Methoden durchgeführt: Die Messung der Temperaturabhängigkeit ferromagnetischer Resonanzspektren liefert, nach Auftragung der Resonanzfelder in Abhängigkeit von der Temperatur, die Möglichkeit die magnetische Anisotropie zu bestimmen, ebenso wie die Messung der temperaturabhängigen Koerzitivfeldstärke und Magnetisierung, die mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers durchgeführt wurde. Da die hier vorliegenden Partikel mit hoher Verdünnung (0.08vol%) in einem Polymer (PLMA=Polylaurylmethylenacrylat) gelöst sind, haben die einzelnen Partikel im Mittel einen Abstand von 12 nm. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann dadurch vernachlässigt werden, wie mit verschiedenen Methoden bestätigt werden konnte.

In [3] wird an granularen CoPt_3 -Legierungsfilmen und isolierten einkristallinen CoPt_3 -Nanostrukturen deren Einsatzmöglichkeiten als magnetische Datenspeicher untersucht. In [4] wurde die magnetische Anisotropiedichte von CoPt_3 -Partikeln bestimmt, die auf ein Substrat aufgebracht wurden, das heißt unter Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Tatsache, dass das hier verwendete Probensystem die Möglichkeit liefert die dipolare Wechselwirkung zu vernachlässigen führt zur Bestimmung der gemittelten uniaxialen magnetokristallinen Anisotropie. Setzt man diese ins Verhältnis zum Quadrat der Magnetisierung ($M = 340\text{G}$), wie in Abb. 1.2, so sieht man, dass nanostrukturierte ferromagnetische Materialien auch bei kleiner Magnetisierung und kleiner Anisotropie als magnetisches Speichermedium geeignet sein können. Beim vorliegenden Diagramm handelt es sich um Messwerte von T. Burkert [5] und S.H. Charap [6] an granularem Volumenmaterial. Es lässt sich ablesen, dass für die Verwendung als Speichermedium nicht zwingend große Anisotropien vorliegen müssen, vielmehr muss das Verhältnis K_u/M_s^2 groß genug sein. Es soll unter anderem geklärt werden, ob die in dieser Arbeit verwendeten CoPt_3 -Nanopartikel diese Bedingung erfüllen. Zur Einordnung der Ergebnisse wurden CoPt_3 -Filme auf

Abbildung 1.2: Stabilitäts-Kontur-Plot von Materialien mit hoher uniaxialer Anisotropie nach [5] und Referenzen darin. Die gepunktete Linie ist die 40 Gbit/s Stabilitätsgrenze nach Charap *et al.* [6]. Materialien oberhalb der Stabilitätsgrenze sind thermisch hinreichend lange stabil, um als Speichermedium eingesetzt werden zu können.



2 verschieden dicken Substraten (1mm und 0.1mm) mit verschiedenen Schichtdicken (20nm und 40nm) hergestellt und mit den gleichen Methoden untersucht. Des Weiteren wurde eine CoPt_3 -Volumenprobe hergestellt, die die Abmessungen eines Zylinders mit $r=1\text{mm}$ und $h=0.5\text{mm}$ aufweist. Die Volumenprobe wurde mit XAS, Röntgendiffraktometrie (XRD) und Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) untersucht. Die Auswertung von FMR-Spektren der Volumenprobe unterliegt gewissen Schwierigkeiten, die in dieser

Arbeit ausführlich diskutiert werden. Die Filme wurden mit den gleichen Messmethoden untersucht und darüber hinaus mit frequenz- und winkelabhängiger ferromagnetischer Resonanz. Hierbei wird die Frage geklärt, inwieweit die intrinsischen mikroskopischen magnetischen Parameter (g-Faktor, bzw. μ_L/μ_S , Gilbert-Dämpfung) verändert werden. Den Ergebnissen werden theoretische Rechnungen hinzugefügt, die die Verteilung der uniaxialen Anisotropieachsen der Partikel im Polymer berücksichtigen. Des Weiteren werden die magnetischen Momente, die mit Hilfe von Röntgen-Zirkular-Dichroismus-Spektren (XMCD) ermittelt wurden mit der Theorie verglichen. So ist es erstmals möglich den g-Faktor von CoPt₃-Filmen mit zwei verschiedenen Methoden (FMR, XMCD) zu ermitteln und mit theoretischen Modellen zu vergleichen.

Wenn nicht anders erwähnt, handelt es sich in der vorliegenden Arbeit bei der **Nanopartikelprobe** um die im Polymer mit 0.08-vol% Verdünnung gelösten CoPt₃-Partikel mit $d_{mp} = 4\text{nm}$. Die **Filme** liegen, wie oben beschrieben, mit Schichtdicken von 20 nm (auf 1 mm Quarzsubstrat) und 40 nm (auf 0.1 mm Quarzsubstrat) vor. Die **Volumenproben** haben die oben beschriebenen Abmessungen; für die XMCD- und XRD-Messungen wurde eine etwas größere Probe von der Form einer Kreisscheibe mit $d \approx 5\text{mm}$ verwendet.

Zunächst stelle ich in Abschnitt 3 die theoretischen Grundlagen sowie in Abschnitt 4 die Messmethoden und den Aufbau der FMR-Apparatur zusammen. In Abschnitt 5 folgt die Beschreibung der Herstellung der Proben, sowie die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften. Der Hauptteil der Arbeit beschäftigt sich mit den magnetischen Messmethoden mit dem Schwerpunkt auf der ferromagnetischen Resonanz. Zum Schluss werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert zusammen mit einem Ausblick auf zukünftige interessante Experimente. Eine tabellarische Auflistung aller Messergebnisse findet sich auf Seite 83.

2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von CoPt_3 -Partikeln untersucht. Insbesondere die Bestimmung des g-Faktors, der mit dem Spin- und Bahnmoment verknüpft ist, ist hierbei von Interesse sowie das Dämpfungsverhalten des unter Einfluss von Mikrowellenstrahlung stehenden Magnetisierungsvektors. Des Weiteren ist die magnetische Anisotropieenergiedichte einzelner Partikel Gegenstand der Untersuchungen.

CoPt_3 bildet in beliebigen stöchiometrischen Mischungen eine Legierung und gilt als stabil gegen Oxidation. Bei einem Pt-Anteil von 75% bildet sich ein fcc-Kristall mit einer Gitterkonstanten von $a=0.3853 \pm 0.0001$ nm, der bei einer Ordnungstemperatur von $T_{Ord} = 1023$ K in eine L1_2 geordnete Phase übergeht. Die dichtestgepackte Oberfläche ist die (111)-Fläche. Die chemisch geordnete Phase von CoPt_3 hat eine Curie-Temperatur von $T_C = 310$ K; bei der chemisch ungeordneten Legierung findet die magnetische Phasenumwandlung bei $T_C = 473$ K statt.

Die Herstellung der Partikel erfolgte mit dem naßchemischen Verfahren, bei dem deren Wachstum mit Hilfe von Liganden kontrolliert wird [7]. Diese Liganden verhindern außerdem die Agglomeration der Nanopartikel. Die Partikel liegen in der chemisch ungeordneten Phase vor. Sie sind monokristallin und monodispers mit einem mittleren Durchmesser von $d = 4.04$ nm und einer Breite der Größenverteilung von $\sigma = 0.15$, wie Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigen. Des Weiteren sind die Nanopartikel mit hoher Verdünnung (0.08-vol%) in ein Polymer eingebettet. Es ergibt sich ein mittlerer Abstand zwischen den einzelnen Partikeln von $d_{Abs} = 12$ nm. Dadurch liegt ein System vor, bei dem die Dipol-Dipol-Wechselwirkung vernachlässigbar klein ist, wie durch Messung der Winkelabhängigkeit der Resonanzfeldstärke und mit Hilfe der δm -Methode gezeigt wurde.

Zum Vergleich der an den Nanopartikeln erhaltenen Ergebnisse wurden CoPt_3 -Filme (mit 20 und 40 nm Schichtdicke) und Volumenmaterial hergestellt und mit den selben Verfahren untersucht. Die Filme wurden in einer Aufdampfanlage gefertigt und die stöchiometrische Zusammensetzung wurde mittels der Aufdampfraten kontrolliert, außerdem sind diese mit einer 2nm starken Platinschicht überdeckt. Das Volumenmaterial wurde in einem Lichtbogenofen legiert und mit Hilfe energiedispersiver Elektronenbeugung wurde die Zusammensetzung von 1:3 (Co:Pt) verifiziert. Untersuchungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) zeigen, dass es sich bei allen drei Probensystemen um eine Legierung handelt und nicht etwa um Kobalt-Cluster, die in Platin eingebettet sind. Die Gitterkonstante der Partikel ist gegenüber dem Volumenmaterial um 0.5% vergrößert ($a_{NP} = 0.388 \pm 0.003$ nm), wie im direkten Vergleich aller drei Probensysteme mittels Röntgendiffraktometrie gezeigt wurde. Die Auswertung der Peak-Breiten der XRD-Experimente zeigt eine Kristallitgröße von 95.5 ± 6.5 nm bei den Filmen und 48.5 ± 6.5 nm beim Volumenmaterial. Die Auswertung der relativen Intensitäten von (111)- und (200)-Peaks deutet darauf hin, dass sowohl der Film als auch die Nanopartikel präferentiell mit einer

(111)-Textur gewachsen sind. Die Filme sind *in* der Filmebene polykristallin.

Aus frequenzabhängigen Messungen der magnetischen Resonanz bei sieben verschiedenen Frequenzen wurde der g-Faktor und das Dämpfungsverhalten extrahiert. Der g-Faktor wird ermittelt, indem die Resonanzfeldstärke in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen wird. Diese Daten werden mit einer linearen Funktion gefittet aus deren Steigung der g-Faktor ermittelt wird. Aus der Linienbreite der Resonanzabsorptionslinien in Abhängigkeit von der Frequenz, welche ebenfalls eine lineare Funktion ist, ermittelt man aus der Steigung die Dämpfungskonstante α . Dabei zeigt sich, dass sowohl der g-Faktor (um 2%) als auch die Dämpfungskonstante α (um 125%) im Vergleich zum Film vergrößert ist. Für die Filme wurde aus winkelabhängigen Resonanzfeld-Messungen M_{eff} bestimmt. Die Volumenprobe eignet sich nicht zur Messung von FMR-Spektren, da deren Absorptionslinien eine so genannte Dyson-Form aufweisen. Der Grund dafür liegt im wesentlichen in der Dicke der Probe, bzw. an der Eindringtiefe der Mikrowelle. Die Zeit, die ein Elektron benötigt um die Skintiefe (T_D) zu durchqueren ist wesentlich kleiner als die Zeit, die das Elektron zum durchqueren der gesamten Probe benötigt (T_T).

Aus der Temperaturabhängigkeit der der Resonanzfeldstärke bei $\nu \approx 9.8$ GHz wird die (temperaturabhängige) magnetische Anisotropieenergiedichte bestimmt. Dabei wird das von Wiekhorst *et al.* [4,8] (und Referenzen darin) gefundene Modell benutzt, bei dem die Resonanzfelder aller Partikel mit räumlich verteilten uniaxialen Anisotropieachsen gemittelt wird. Da die Messungen nur bis minimal 50 Kelvin auswertbar waren wird der Wert für die Anisotropiekonstante K_{eff} auf 2 K extrapoliert: Es ergibt sich $K_{eff}(T = 2K) = 7.5 \cdot 10^4 J/m^3$. Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldstärke liefert einen Wert von $K_{eff}(T = 2K) = 6.1 \cdot 10^4 J/m^3$. Mit dem gleichen Verfahren erhält man $K_{eff}(T = 2K) = 7.25 \cdot 10^4 J/m^3$ für eine Probe mit geringerer Verdünnung (13-vol%), was darauf hindeutet, dass bei dieser Probe bereits die Dipol-Dipol-Wechselwirkung einen merklichen Einfluss auf die Anisotropie hat. Darüber hinaus wird deutlich, dass mit dem Wiekhorst-Modell die Anisotropieenergiedichte zu groß abgeschätzt wird. Aus der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke lässt sich des Weiteren das kritische Volumen v_{krit} , das den geblockten und den thermisch fluktuierenden Zustand des Magnetisierungsvektors bei einer bestimmten Temperatur trennt, abschätzen unterhalb dessen die Magnetisierung thermischen Fluktuationen unterworfen ist. Dieses kritische Volumen liegt bei den hier untersuchten Partikeln knapp unterhalb des mittleren Volumens: $v_{krit} = 36 \text{ nm}^3$. Sowohl die Partikel, als auch das Volumenmaterial wurden mit Röntgen-Zirkular-Dichroismus untersucht. Für das Volumenmaterial liegen Messungen an der Co L_3 - und L_2 - Kante und an der Pt L_3 - und L_2 - Kante vor, für die Partikel nur an den Co-Kanten. Die in einer Lösung vorliegenden Partikel wurden für diese Messungen auf ein Substrat aufgebracht. Beide Proben wurden in einem sättigenden Magnetfeld (2 bzw. 2.75 T) bei einer Temperatur von $T=15$ K vermessen. Die Spektren der Partikel weisen auf eine oxidierte Oberfläche hin. Mit Hilfe der Summenregeln werden die elementspezifischen Spin- und Bahnmomente bestimmt. Mit Hilfe der Gleichung $\mu_L/\mu_S = (g - 2)/2$ werden diese in den g-Faktor umgerechnet und mit den FMR-Messungen verglichen. Vergleich mit theoretischen Werten für die Spin- und Bahnmomente nach Ebert *et al.* deutet darauf hin, dass die Anwendung der Summenregeln Fehler von bis zu 10% produziert. Der g-Faktor scheint in diesem Fall zu groß zu sein. Eine Auflistung sämtlicher Messwerte findet sich in der Tabelle auf Seite 83.

Abstract

In this work the structural and magnetic characteristics of CoPt₃-particles are examined. In particular the determination of the g-factor, that is connected with the spin and orbital moment is of interest as well as the damping behavior of the magnetization vector under influence of a microwave radiation. Moreover the magnetic anisotropy energy density of individual particles is covered by the presented thesis.

CoPt₃ forms an alloy in arbitrary stoichiometric mixtures and is considered stable against oxidation. With a Pt-fraction of 75% a fcc crystal is formed with a lattice constant of $a=0.3853 \pm 0.0001$ nm, which at $T_{Ord} = 1023$ K changes into a L1₂ ordered phase. The close-packed surface is the (111)-surface. The chemically ordered phase has a curie-temperature of $T_C = 310$ K; while the chemically disordered alloy undergoes the magnetic phase transition at $T_C = 473$ K.

The synthesis of the particles took place with the wet-chemical procedure, with their growth controlled by ligands [7]. In addition these ligands prevent the agglomeration of the particles. The particles exist in the chemically disordered phase. They are monocrystalline and monodisperse with a mean diameter of $d = 4.04$ nm and a width of the size distribution of $\sigma = 0.15$, as determined by transmission electron microscopy. Moreover the particles are embedded into a polymer with high dilution (0.08-vol%). This results in a mean distance between the individual particles of $d_{Abs} = 12$ nm. Thus a system is presented, that shows a negligibly small dipole-dipole interaction, shown by measurement of the angular dependence of the resonance field and also with assistance of the "δm-method".

To compare the results for the particles, CoPt₃-films (with 20 and 40 nm layer thickness) and bulk-material are prepared and examined with the same procedures. The films were produced in an UHV deposition chamber equipped with an e-beam evaporator and the stoichiometric composition was checked by means of the evaporation rate, in addition the films were coated with a 2nm thick platinum layer. The bulk material was produced in an arc furnace and the composition was verified by means of energy dispersive Electron diffraction. X-ray diffraction (XRD) shows that all three sample systems are an alloy and do not appear as cobalt clusters embedded in platinum.

The lattice constant of the particles is increased by 0.5% in comparison to the bulk material ($a_{NP} = 0.388 \pm 0.003$ nm). The evaluation of the peak widths of the XRD experiments exhibit a crystallite size of 95.5 ± 6.5 nm of the films and 48.5 ± 6.5 nm of the bulk material. The evaluation of the relative intensities of (111) - and (200)-Peaks points to the fact that both the film and the particles preferentially grow in the (111)-direction. The films are polycrystalline in the film-plane.

From frequency dependent measurements of the magnetic resonance at seven different frequencies the g-factor and the damping-constant α is extracted. The g-factor is determined by the resonance field as a function of the frequency. This data is fitted with a linear function and the g-factor is determined from the slope. The linewidth of the resonance absorption as a function of frequency, which is likewise a linear

function, determines the damping-constant α . The measurement shows that both the g-factor (about 2%) and the damping-constant α (about 125%) is increased in comparison to the film, and/or bulk material. For the films M_{eff} is determined from angle-dependent resonance-field measurements. The bulk sample is not suitable for the measurement of FMR spectra, because they exhibit absorption-lines with a Dyson form. The essential reason lies in the thickness of the sample, respectively in the penetration depth of the microwave-radiation. The time, which an electron needs to cross the skin depth (T_D) is substantially smaller than the time, the electron needs to cross the entire sample (T_T).

From the temperature dependence of the resonance field at $\nu \approx 9.8$ GHz the magnetic anisotropy is determined. The model introduced by Wiekhorst *et al.* [4,8] (and references herein) is used to determine the uniaxial anisotropy, whereby the resonance fields of all particles with spatially distributed uniaxial anisotropy is averaged. Because of the fact that the measurements could be done only to a minimum of 50 Kelvin the value for the anisotropy-constant K_{eff} is extrapolated to 2 K: It results in $K_{eff}(T = 2K) = 7.5 \cdot 10^4 J/m^3$. Measurement of the temperature dependence of the coercive field yields a value of $K_{eff}(T = 2K) = 6.1 \cdot 10^4 J/m^3$. With the same procedure one obtains $K_{eff}(T = 2K) = 7.25 \cdot 10^4 J/m^3$ for a sample with a higher concentration (13-vol%), which points to the fact that this sample is already noticeable influenced by the magnetic dipole-dipole-interaction. Beyond that it becomes clear that with the Wiekhorst-model the anisotropy is determined too large. From the measurements of the temperature dependence of the coercive field the critical volume v_{krit} , which separates between the blocked state and thermal fluctuations of the vector of magnetization at a certain temperature, can be measured below that the magnetization vector is subjected to thermal fluctuations. This critical volume is investigated just below the mean volume: $v_{krit} = 36 \text{ nm}^3$.

Both the particles and the bulk material are also examined by means of x-ray magnetic circular dichroism (XMCD). For the bulk material appropriate measurements are done for CO L_3 - and L_2 - edges and at the Pt L_3 - and L_2 - edges, for the particles only the CO-edges are measured. For this measurements the particles available in a solution were applied on a substrate. Both samples are subjected to a saturating magnetic field (2 and/or 2,75 T) at a temperature of $T=15$ K. The spectra of the particles exhibit an oxidized surface. With the help of the sum rules the element specific spin and orbital moments are determined. With assistance of the equation $\mu_l/\mu_s = (g - 2)/2$ these become converted into the g-factor and are compared with the FMR measurements. Comparison with theoretical values for the spin and orbital moments calculated by Ebert *et al.* shows that the application of the sum rules gives an errors of up to 10%. The g-factor seems to be too large in this case. A listing of all measured values is available in the table on page 83.

3 Grundlagen

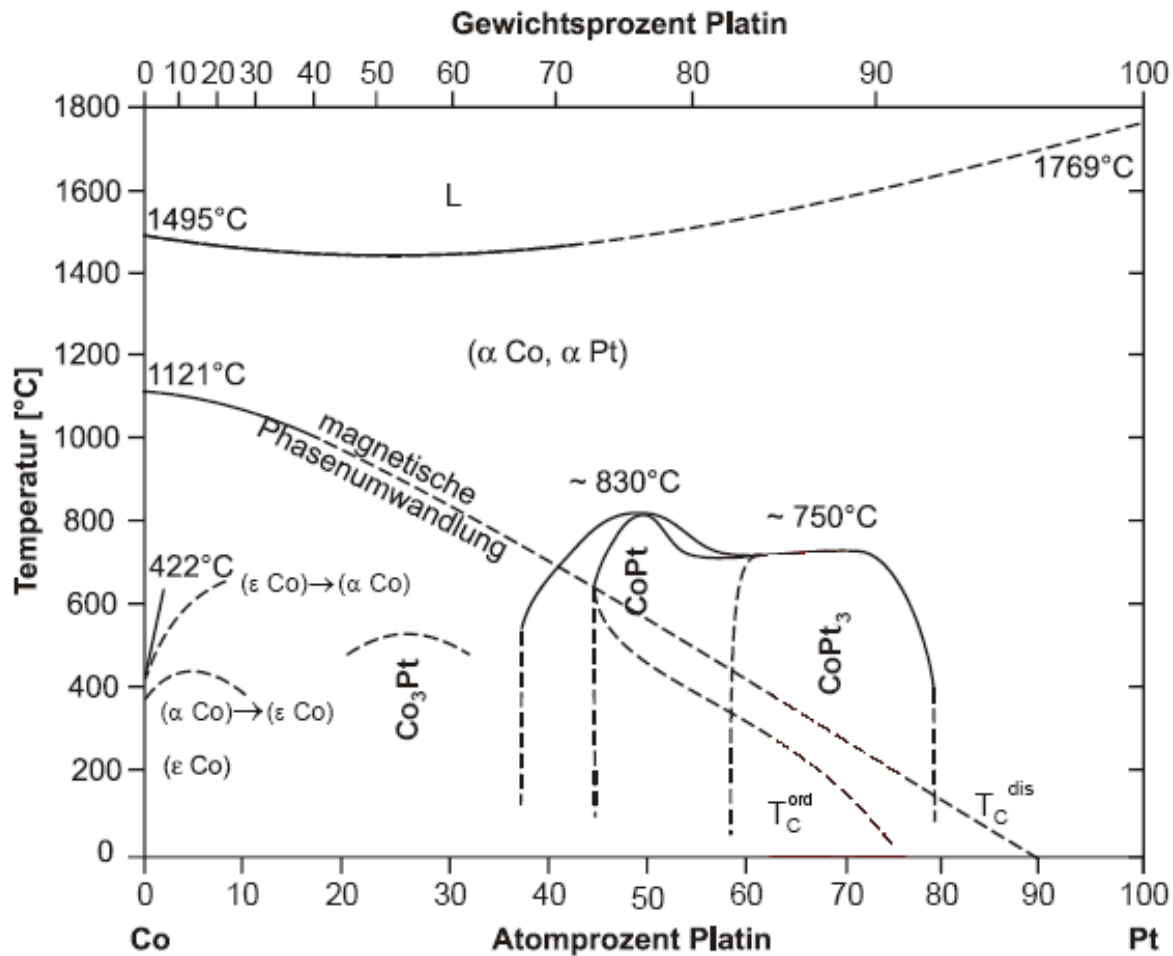
3.1 Das Phasendiagramm von CoPt_3

Kobalt und Platin sind in beliebigen Massenverhältnissen mischbar. Es bildet sich stets ein fcc-Kristall. Die Legierung zeigt ferromagnetisches Verhalten. Die Curie-Temperatur geht dabei von $T_C = 1121^\circ \text{C}$ bei reinem Kobalt bis $T_C = 0^\circ \text{C}$ bei einem Platinanteil von 90% bei der chemisch ungeordneten Phase. Liegt die chemisch geordnete Phase vor, so fällt die Curie-Temperatur ab einem Platinanteil von 45% stärker ab, so dass $T_C = 0^\circ \text{C}$ bereits bei einem Platinanteil von 75% erreicht wird. In dieser Arbeit wird ausschließlich CoPt_3 behandelt, dass nach Erhitzen über 750°C mit anschließendem langsamem Abkühlen in die geordnete Phase übergeht. Schnelles Abkühlen in Eiswasser gewährleistet, dass die Legierung in der chemisch ungeordneten Phase vorliegt. CoPt_3 gilt als stabil gegen Oxidation. Die Schmelztemperatur liegt bei $T = 1600^\circ \text{C}$. Sämtliche Proben, die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden sind chemisch ungeordnet. Die ungeordnete Phase zeigt eine Gitterkonstante von $a = 0.3853 \pm 0.0001 \text{ nm}$ [9], die $L1_2$ -geordnete eine Gitterkonstante von $a = 0.3857 \text{ nm}$ [10]. In Abb. 3.2 ist eine $L1_2$ -geordnete Einheitszelle abgebildet. In den Abb. 3.3, 3.4 und 3.5 die entsprechenden Oberflächen. Die untenliegenden Ebenen sind jeweils blasser gezeichnet. Man erkennt, dass die (110)-Fläche nicht dicht gepackt ist. Im Idealfall, das heißt das Partikel ist als abgestumpfter Oktaeder zusammengesetzt, treten keine (110)-Flächen an der Oberfläche auf [11]. Betrachtet man die (100)- und die (110)-Fläche, so sind hier zwei verschiedene Oberflächen möglich, je nachdem, an welcher Stelle die Einheitszelle „abgeschnitten“ wurde. Die (100)-Fläche kann aus einer 50:50(Co:Pt)-Zusammensetzung bestehen, eine Ebene tiefer findet sich eine Ebene reinen Platins. Für die (110)-Facette gilt das Gleiche. Bei der (111)-Facette finden sich in beiden Ebenen die gleiche Zusammensetzung, die einzelnen Flächen sind jeweils gegeneinander versetzt. Die Kristallrichtungen, die in der Ebene liegen sowie die Gitterkonstante a sind jeweils eingezeichnet.

3.2 Der magnetische Anteil der freien Energiedichte

Der anisotrope Anteil der magnetischen Energiedichte eines einkristallinen Ferromagneten hängt von der Orientierung der Magnetisierung bezüglich der kristallografischen Achsen ab. Man spricht von der *leichten* respektive *schweren* Richtung der Magnetisierung. Die leichte Achse wird durch die Form des Ferromagneten sowie die kristalline Struktur festgelegt. Die Austauschwechselwirkung

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (3.1)$$

Abbildung 3.1: Phasendiagramm von CoPt₃ [3].

trägt nicht zur Anisotropie bei, da das Skalarprodukt der Spinvektoren nur von deren relativen Orientierung, nicht jedoch von den Richtungen der Kristallachsen abhängt. Es gibt genau zwei mikroskopische Ursachen für die magnetische Anisotropie :

1. Die Spin-Bahn-Kopplung ist verantwortlich für die so genannte *Kristallanisotropie*. Diese lässt sich aufteilen in einen Volumen- und einen Oberflächenanteil.
2. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist Ursache der *Formanisotropie*.

Ein weiterer, wesentlicher Bestandteil der magnetischen Energiedichte ist die durch das angelegte Magnetfeld induzierte Zeeman-Energie, so dass sich der magnetische Anteil der freien Energiedichte aus drei Termen zusammensetzt (kristallografische, Dipol-Dipol-, Zeemanenergie):

$$F = F_{An} + F_{Dip} + F_{Zee} \quad (3.2)$$

Neben einigen weiteren Beiträgen, die aufgrund ihres untergeordneten Einflusses für das CoPt₃-System hier nicht weiter diskutiert werden, kann die Energiedichte eines Ferromagneten aus den genannten drei Beiträgen berechnet werden.

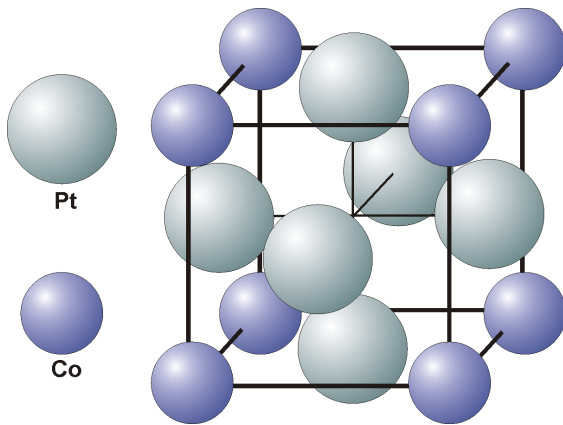


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer chemisch geordneten ($L1_2$) Einheitszelle

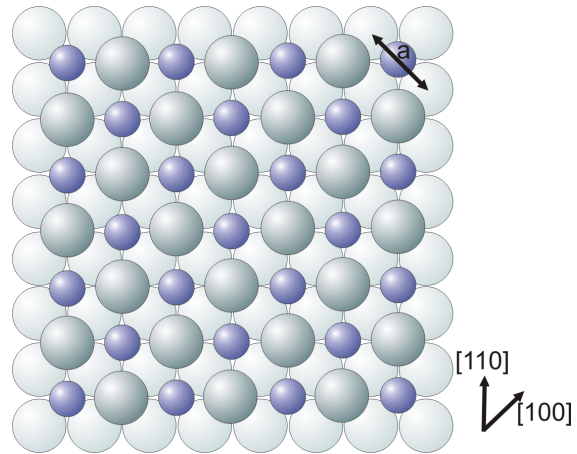


Abbildung 3.3: 100-Facette eines $L1_2$ geordneten fcc-Kristalls

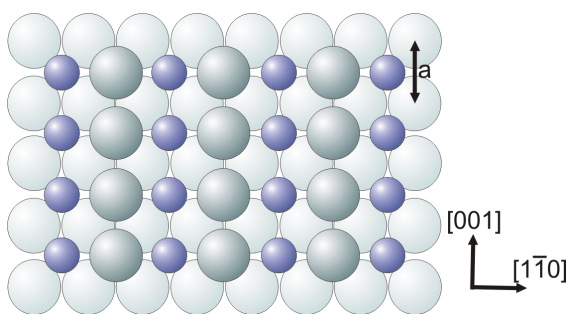


Abbildung 3.4: 110-Facette eines $L1_2$ geordneten fcc-Kristalls

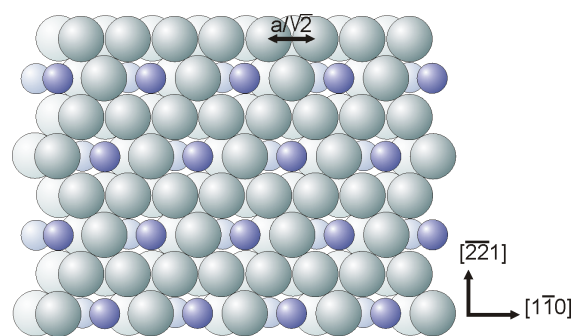
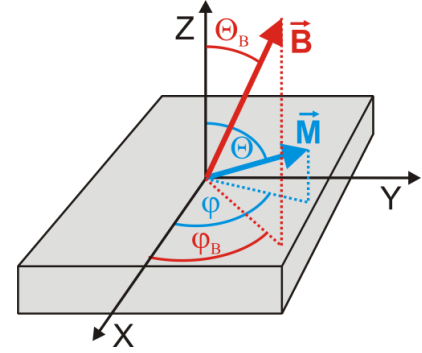


Abbildung 3.5: 111-Facette eines $L1_2$ geordneten fcc-Kristalls

Abbildung 3.6: Definition der Winkel der Magnetisierung in einem Film und des angelegten äußeren Feldes bezüglich eines im Film festgelegten Koordinatensystems



In einem ferromagnetischen Kristall ohne äußeres Magnetfeld stellt sich die spontane Magnetisierung in eine ausgezeichnete Richtung bezüglich der Kristallachsen ein. Dies ist die leichte Richtung der magnetischen Anisotropie und entspricht dem Minimum der freien Energiedichte. Für Eisen mit bcc-Struktur bei $T=300\text{ K}$ ist dies die $\langle 100 \rangle$ -Richtung, für (fcc) Nickel die $\langle 111 \rangle$ -Richtung und für (hcp) Kobalt die $\langle 001 \rangle$ -Richtung (c-Achse) [12,13]. Ursache der Kristallanisotropie ist die Spin-Bahn-Kopplung:

$$\hat{H}_{LS} = -\lambda \vec{\hat{L}}_i \cdot \vec{\hat{S}}_i \quad (3.3)$$

Über die Spin-Bahn-Kopplung, Gleichung 3.3, koppeln die magnetischen Momente an die durch das periodische Gitter bestimmten Bahnbewegungen der Elektronen und damit an das Gitter. Dieser Umstand führte zum Begriff der *Kristallanisotropie*. In einem von *van Vleck* [14] entwickelten Modell lässt sich das Erscheinen der Anisotropie anschaulich beschreiben: In einem ferromagnetischen Kristall (starke

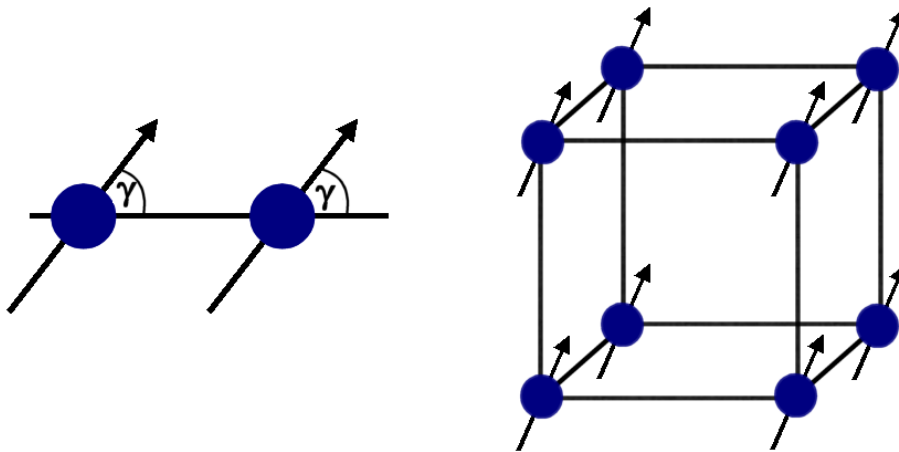


Abbildung 3.7: Zum van Vleck'schen Paarwechselwirkungsmodell: Ein Paar und eine einfach kubische Einheitszelle aus magnetischen Atomen

Austauschwechselwirkung) sind alle Momente parallel ausgerichtet. Es wird nun angenommen, dass die Energie zweier magnetischer Momente vom Winkel γ , gemessen gegen die Bindungsachse, abhängt (vgl. Abb. 3.7). Die Paar-Energie (E_P) wird in Legendre-Polynome entwickelt:

$$E_P(\cos \gamma) = A + B \left(\cos^2 \gamma - \frac{1}{3} \right) + C \left(\cos^4 \gamma - \frac{6}{7} \cos^2 \gamma + \frac{3}{35} \right) + \dots \quad (3.4)$$

Der erste Term ist nicht abhängig von γ , er enthält die Austauschenergie. Der zweite Term enthält die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, dies wird deutlich wenn man $B = -\frac{3\mu^2}{r^3}$ setzt. Damit erhält der zweite Term die Form $E_{Dip} = -\frac{3\mu^2}{r^3}(\cos^2 \gamma - \frac{1}{3})$, das entspricht der Dipol-Dipol-Wechselwirkung für den Fall gleicher Dipole. Die auf das Volumen normierte kubische Anisotropieenergie (F_{kub}) ergibt sich, wenn die Paarenergien über alle Paare aufsummiert werden. Dabei werden nur nächste Nachbarn berücksichtigt. Im Folgenden wird $\cos \gamma = \alpha_i$ mit $i = x, y, z$ gesetzt und entspricht den Richtungscosinus $\alpha_i = \vec{m}/m \cdot \vec{e}_i$, (\vec{e}_i : Einheitsvektoren entlang $i = x, y, z$). Im Polarkoordinatensystem der Abb. 3.6 sind die Winkel der Magnetisierung und des angelegten Feldes bezüglich eines Koordinatensystems, dessen z-Achse parallel zur Flächennormalen ausgerichtet ist, eingezeichnet. Für die Richtungscosinus ergeben sich dadurch folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned}\alpha_x &= \sin \theta \cos \varphi \\ \alpha_y &= \sin \theta \sin \varphi \\ \alpha_z &= \cos \theta\end{aligned}\tag{3.5}$$

Mit den α_i folgt somit aus Gleichung 3.4 [15]:

$$\begin{aligned}F_{kub} = \sum_i E_{Paar} &= n \left[A + B \left(\alpha_x^2 - \frac{1}{3} \right) + C \left(\alpha_x^4 - \frac{6}{7} \alpha_x^2 + \frac{3}{35} \right) \right] \\ &+ n \left[A + B \left(\alpha_y^2 - \frac{1}{3} \right) + C \left(\alpha_y^4 - \frac{6}{7} \alpha_y^2 + \frac{3}{35} \right) \right] \\ &+ n \left[A + B \left(\alpha_z^2 - \frac{1}{3} \right) + C \left(\alpha_z^4 - \frac{6}{7} \alpha_z^2 + \frac{3}{35} \right) \right] \\ &= nC(\alpha_x^4 + \alpha_y^4 + \alpha_z^4) + const. \\ &= -2nC(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2) + const. \\ &= K_4^* n(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2) + const.\end{aligned}\tag{3.6}$$

Man erkennt, dass wegen $\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 = 1$ die Dipol-Dipol-Energie im unendlich ausgedehnten Kristall verschwindet. Die Konstante wird gleich Null gesetzt, da nur die winkelabhängigen Terme von Interesse sind. Daraus folgt, wenn man noch $K_4 := n \cdot K_4^*$ setzt:

$$F_{kub} = K_4(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2)\tag{3.7}$$

Die Ausdrücke für F_{kub} für einen metallischen Film hängen von der Orientierung des kubischen Systems ab. Je nachdem, ob man $\{100\}$ -, $\{110\}$ - oder $\{111\}$ -Orientierungen vorliegen hat, ergeben sich verschiedene, die Symmetrie widerspiegelnde Formen. Diese sind in Anhang A.2 aufgelistet.

Die Oberfläche der hier betrachteten Partikel kann oxidiertes Material enthalten und ist außerdem mit Liganden umgeben. Des Weiteren stellt die Oberfläche einen Symmetriebruch in der Kristallstruktur dar. Die Atome der Oberfläche befinden sich somit bildlich gesprochen in einem Zustand zwischen Volumenatom und Einzelatom. Dies hat zwangsläufig Einfluss auf die Anisotropie des gesamten Partikels. Mit abnehmendem Durchmesser nimmt der Anteil der Oberflächenatome zu. Bei den hier betrachteten CoPt₃ 4 nm-Partikeln beträgt der Anteil der Atome an der Oberfläche ca. 36%. Zur Quantifizierung der

Oberflächenanisotropie wird hier der Fall einer ebenen Oberfläche berechnet. Bei Partikeln sind die Ebenen durch die Facetten gegeben, bei Filmen durch die Grenzflächen. Die hier vorliegenden Partikel sind *nicht* chemisch geordnet. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich an der Oberfläche mehr Kobalt befindet als bei den idealen Flächen. Hinweise darauf finden sich in den XAS-Spektren der Partikel, die auf eine starke Oxidation hindeuten der Oberfläche (Abschnitt 5.3.5). Zur Berechnung der Oberflächenanisotropie geht man ähnlich vor mit dem Unterschied, dass nur die ersten beiden Terme aus Gleichung 3.4 benutzt werden (das heißt nur uniaxiale Beiträge entsprechend der Symmetrie der Oberfläche) sowie der Tatsache, dass die Oberfläche in der x-y-Ebene liegt. Dies bedeutet, dass die Terme mit α_z aus Gleichung 3.6 weggelassen werden können.

$$\begin{aligned}
F_{\text{Oberfl}} = \sum_i E_{\text{Paar}} &= n \left[A + B \left(\alpha_x^2 - \frac{1}{3} \right) + A + B \left(\alpha_y^2 - \frac{1}{3} \right) \right] \\
&= B(\alpha_x^2 + \alpha_y^2) + \text{const.} \\
&= B \cdot \sin^2 \theta + \text{const.} \\
&= K_{2\perp}^S \sin^2 \theta
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Man beachte, dass es sich bei $K_{2\perp}^S$ gemäß Definition um einen Oberflächenterm handelt. Prinzipiell können uniaxiale Beiträge auch im Volumen auftreten, z.B. wenn das Gitter entlang einer Richtung verzerrt ist. Diese Beiträge werden im folgenden $K_{2\perp}^V$, die Summe beider Beiträge $K_{2\perp}$ genannt. Dieser Ansatz berücksichtigt nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn. *Millev et al.* [16] berechneten die magnetische Anisotropieenergiedichte unter Hinzunahme der übernächsten Nachbarn in verschiedenen bcc- und fcc-Kristallen.

Bei dünnen Filmen kann zusätzlich zur durch die Oberfläche erzeugten uniaxialen Anisotropie eine weitere in der Filmebene auftreten. Dies kann etwa durch eine bevorzugte Wachstumsrichtung des Filmes hervorgerufen werden. So zeigt die Röntgenbeugung (Abschnitt 5.2.3), dass die in dieser Arbeit verwendeten Filme bevorzugt in (111)-Richtung wachsen. *Grange et al.* zeigen, dass dies auf die preferentielle Anordnung von CoPt-Paaren entlang der Wachstumsrichtung zurückzuführen ist [17]. Dies nennen sie wachstumsinduzierte Anisotropie. Ebenso können Stufenkanten auf dem Substrat für eine induzierte in-plane-Anisotropie verantwortlich sein. Liegt der Film in der x-y-Ebene, so gilt:

$$F_{\parallel} = -K_{2\parallel} \alpha_x^2 \tag{3.9}$$

Zur Berechnung der Formanisotropie betrachtet man das von einem magnetischen Dipol $\vec{\mu}_r$ am Ort r_1 erzeugte Magnetfeld:

$$H(\vec{r}_1) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{3(\vec{r}_i \cdot \vec{\mu}_1) \cdot \vec{r}_1}{r_1^5} - \frac{\vec{\mu}_1}{r_1^3} \right) \tag{3.10}$$

Ein zweiter Dipol hat in diesem Feld die Energie $E_d = -\vec{\mu}_2 \cdot \mu_0 \vec{H}$. Die Richtung der Wechselwirkung ist an das Gitter gebunden und hängt somit von der Richtung der Kristallachsen ab. Dies erzeugt eine Anisotropie. Anders ausgedrückt entstehen durch die endliche Ausdehnung der Probe an den Rändern Pole, die ein Streufeld erzeugen. Die Energie dieses Streufeldes beträgt:

$$F = -\frac{1}{\mu_0 2V} \int_V \vec{M} \cdot \vec{B}_{\text{Dip}} dV = \frac{1}{\mu_0 2V} \vec{M} \underline{\underline{\mathbf{N}}} \vec{M} \int_V dV \tag{3.11}$$

Den Einfluss eines solchen von den Polen am Probenende erzeugten Streufeldes kann man durch ein Entmagnetisierungsfeld beschreiben. Dieses hängt somit von der Probenform ab. Die allgemeine Form des Entmagnetisierungsfeldes ist $\vec{B}_{Dip} = -\underline{\underline{N}}\vec{M}$. $\underline{\underline{N}}$ ist ein Tensor zweiter Stufe, für den gilt $\text{Spur } \underline{\underline{N}} = 1$. Fallen die Hauptachsen (a, b, c) eines Rotationsellipsoiden mit den Koordinatenachsen zusammen ist $\underline{\underline{N}}$ diagonal. Für eine Kugel gilt nun $N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}$; für einen dünnen Film $N_{||} := N_x = N_y = 0$, $N_{\perp} := N_z = 1$ [18]. Damit lautet Gleichung 3.11 für einen dünnen Film:

$$\begin{aligned} F_{Dip, Film} &= -\frac{1}{2V}\mu_0 M \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot M \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \int_V dV \\ F_{Dip, Film} &= \frac{1}{2}\mu_0 M^2 \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (3.12)$$

Für eine Kugel erhält man :

$$\begin{aligned} F_{Dip, Kugel} &= -\frac{1}{2V}\mu_0 M \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot M \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \int_V dV \\ F_{Dip, Kugel} &= \frac{1}{6}\mu_0 M^2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Hier sieht man, dass das Entmagnetisierungsfeld des dünnen Films eine Formanisotropie verursacht, da dieses winkelabhängig ist. Bei der Kugel ist ebenfalls ein Entmagnetisierungsfeld vorhanden, jedoch hängt dieses nur von Konstanten ab, ist also isotrop. Bei einer Kugel lässt sich daher keine Formanisotropie beobachten.

Poulopoulos et al. haben systematisch den Einfluss der Rauigkeit von dünnen Filmen auf die Anisotropie untersucht [19]. Für eine nicht-perfekte Oberfläche eines Filmes werden per Raster-Tunnel-Mikroskop (STM) die Rauigkeitsparameter σ und ξ definiert, die die Höhe bzw. Breite der Inseln beschreiben. Die untersuchten Ni/Cu(001) Filme (mit Schichtdicken bis zu $d = 45\text{nm}$) zeigten dabei keine relevante Änderung aufgrund von Rauigkeiten.

Da bei Messungen der ferromagnetischen Resonanz ein Magnetfeld angelegt wird, muss noch der Zeeman-Term berücksichtigt werden. In Polarkoordinaten gemäß Abb. 3.6 lautet dieser :

$$F_{Zee} = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -MB[\cos \theta_B \cos \theta + \sin \theta_B \sin \theta \cos(\varphi_B - \varphi)] \quad (3.14)$$

Liegen \vec{M} und \vec{B} in einer Ebene senkrecht zur Filmebene, dann gilt $\varphi_B = \varphi$ und der Zeeman-Term wird $F_{Zee} = -\vec{M}\vec{B}\cos(\theta_B - \theta)$. Beschränkt man \vec{M} und \vec{B} auf die Filmebene, so gilt $\theta_B = \theta = \pi/2$, damit ist $F_{Zee} = -\vec{M}\vec{B}\cos(\varphi_B - \varphi)$.

Setzt man nun die Gleichungen 3.7, 3.9, 3.12 und 3.14 in 3.2, so erhält man den Ausdruck für den magnetischen Anteil der freien Energie eines dünnen Films:

$$\begin{aligned} F &= \left(\frac{1}{2}\mu_0 M^2 - K_{2\perp} \right) \cos^2 \theta + F_{kub} + F_{||} \\ &\quad - MB[\cos \theta_B \cos \theta + \sin \theta_B \sin \theta \cos(\varphi_B - \varphi)] \end{aligned} \quad (3.15)$$

$\theta, \theta_B, \varphi$ und φ_B sind die Winkel der Magnetisierung bzw. des angelegten Feldes gemessen gegen die Filmnormale bzw. die [100]-Richtung. $K_{2\perp}$ ist die uniaxiale Anisotropiekonstante, die durch die Oberfläche erzeugt wird. Ist $K_{2\perp} > 0$, so liegt die leichte Richtung der Magnetisierung entlang der Filmnormalen. Ist sie negativ, so liegt die leichte Richtung der Magnetisierung in der Filmebene. Für $K_4 > 0$ sind die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen die leichten Achsen und für $K_4 < 0$ sind es die $\langle 111 \rangle$ -Achsen. Dies lässt sich leicht zeigen, wenn man den Ausdruck 3.6 (letzte Zeile) betrachtet :

$$F_{kub} = K_4(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2) \quad (3.16)$$

Die leichte Richtung wird durch das Minimum der freien Energiedichte festgelegt, das heißt für $K_4 > 0$ muss der Ausdruck $(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2) = 0$ sein. Setzt man nun den Magnetisierungsvektor $\vec{M} || [100]$, so gilt für die Polarkoordinaten (Gleichung 3.5): $\alpha_x^2 = 1, \alpha_y^2 = 0$ und $\alpha_z^2 = 0$, der gesamte Ausdruck in der Klammer wird damit wie gefordert Null. Analoges gilt für die [010]- und [001]-Richtung. Wenn $K_4 < 0$ ist, so muss der Ausdruck in der Klammer maximal werden, damit die freie Energiedichte ein Minimum erreicht. Dies ist der Fall, wenn der Magnetisierungsvektor parallel zur einer der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen gestellt wird. Dann ist nämlich $\varphi = 45^\circ$ und $\theta \approx 54.74^\circ$. Die Quadratsumme der Richtungscosinus wird dann $\frac{1}{3}$ und ist maximal wie gefordert. Der Ausdruck 3.15 vereinfacht sich unter bestimmten Umständen, zum Beispiel bei polykristallinen Filmen wie sie in Abschnitt 5.3.2.2 diskutiert werden.

3.3 Superparamagnetismus

Ferromagnetische Materialien haben eine *Curie-Temperatur*. Oberhalb dieser Temperatur überwiegt die thermische Energie die Austauschwechselwirkung und das Material zeigt paramagnetisches Verhalten. Unterhalb der Curie-Temperatur beginnen die Spins sich parallel auszurichten und das Material zeigt eine von Null verschiedene Netto-Magnetisierung. Bei $T = 0$ sind alle Spins parallel ausgerichtet. Die Curie-Temperatur ist bei Beschränkung auf Volumenmaterial eine Material-Konstante. Bei Messung der Magnetisierung \vec{M} in Abhängigkeit eines von außen angelegten Feldes zeigt das ferromagnetische Material im Allgemeinen eine Hysterese.

Ferromagnetische Partikel, deren Volumen so klein ist, dass sich keine Domänenwände bilden können, sind eindomänig. Für diese Partikel ist es energetisch günstiger *keine* Domänenwände auszubilden. Da in einem solchen Partikel die Anzahl der vorhandenen Spins kleiner ist als in einer Domäne im Volumenmaterial, sinkt auch die Koerzitivfeldstärke eines solchen Teilchens. Der kritische Durchmesser, unterhalb dessen die Ausbildung ferromagnetischer Domänen energetisch ungünstiger ist als die Bildung von Domänen, liegt bei ca. 10 - 100 nm. Die Energie zur Erzeugung einer Domänenwand ist dann größer als der magnetostatische Energiegewinn, der durch Bildung einer Domänenwand eingespart wird. Um das kritische Volumen abzuschätzen, unterhalb dessen die Partikel eindomänig werden, benötigt man den Zahlenwert der uniaxialen Anisotropiekonstanten K_{eff} . Eine Abschätzung für den kritischen Durchmesser eines eindomänigen Partikels ergibt sich aus dem Vergleich der Domänenwandenergie $E_{dw} = 4\pi r^2 \sqrt{AK_{eff}}$ mit der magnetostatischen Energiedifferenz zwischen einem eindomänigen und

einem zweidomänen Domänenzustand $\Delta E_{ms} \approx (\mu_0 M_s^2 V)/3$ [20,21]. A ist die Austauschkonstante, r ist der Radius des Partikels und K_{eff} ist die effektive Anisotropiekonstante, die die magnetokristalline und die Formanisotropie enthält. V ist das Volumen des Partikels und M_s ist die Sättigungsmagnetisierung in A/m . Der kritische Durchmesser ergibt sich, wenn $E_{dw} \approx \Delta E_{ms}$ ist:

$$d_c = 18 \frac{\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad (3.17)$$

Für superparamagnetisches Verhalten nanoskaliger Partikel wird ebenso ein kritisches Volumen definiert. Unterhalb dieses kritischen Volumens ist die Richtung der Magnetisierung des Partikels thermisch instabil. Nach dem Modell von *Stoner* und *Wohlfarth* [22] findet bei $T = 0$ eine Ummagnetisierung durch kohärente Rotation statt, das heißt bei Anlegen eines Magnetfeldes drehen sich alle magnetischen Momente gleichzeitig in Richtung des äußeren Magnetfeldes. Bei endlicher Temperatur kann die Ummagnetisierung auch durch die thermische Energie bewirkt werden. Für das thermisch aktivierte Umdrehen der Magnetisierung wird die Relaxationszeit τ definiert:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{K_{eff} V_P}{k_B T} \quad (3.18)$$

Hierbei bezeichnet K_{eff} die effektive Anisotropiekonstante, $K_{eff} = K_V + \frac{6}{D_P} K_S$, die sich jetzt aus einem Volumenanteil (K_V) und einem Oberflächenanteil (K_S) zusammensetzt. Der Vorfaktor $\frac{6}{D_P}$ berücksichtigt, dass der Oberflächenanteil an Einfluss verliert, wenn das Partikelvolumen, respektive der Durchmesser, groß wird: er ist das Verhältnis aus Volumen und Oberfläche einer Kugel. Für Partikel mit Durchmessern im Nanometerbereich liegt die charakteristische Relaxationszeit τ_0 im Bereich von $10^{-12} - 10^{-10}$ Sekunden. Nun kommt es auf das Zeitfenster der Messmethode an, bei welcher Temperatur die Partikel ferromagnetisch geblockt erscheinen. Für Messungen mit einem SQUID-Magnetometer beträgt dieser Zeitraum üblicherweise $\tau = 100s$, bei der ferromagnetischen Resonanz liegt dieser Zeitraum in der Größenordnung der Frequenz der Mikrowelle, das heißt $10^{-9} - 10^{-10}s$. Die Blocking-Temperatur, definiert durch Gleichung 3.19: $T_B = \frac{K_2}{30 \cdot k_B V_{SPM}}$, hängt also von der Messmethode ab (vgl. Abb. 3.8 und 3.9). Das maximale Volumen, bis zu dem ein Partikel superparamagnetisch ist folgt dann aus

$$V_{SPM} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_{SPM}}{2} \right)^3 = \frac{30 \cdot k_B T}{K_{eff}} \quad (3.19)$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist das Volumen einer Kugel mit Radius $D_{SPM}/2$. Die rechte Seite ist das Verhältnis aus thermischer Energie und Anisotropiekonstante, von dem das kritische, respektive superparamagnetische, Partikelvolumen abhängt. Es wird deutlich, dass die Blocking-Temperatur, im Gegensatz zur Curie-Temperatur, keine reine Materialkonstante ist.

3.4 Magnetische Resonanz

3.4.1 Allgemeine Bewegungsgleichung der Magnetisierung

Die Bewegungsgleichung für ein magnetisches Moment pro Volumen, bzw. die Magnetisierung lautet nach [23]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{\gamma}{\mu_0} [\vec{M} \times \vec{B}] \quad (3.20)$$

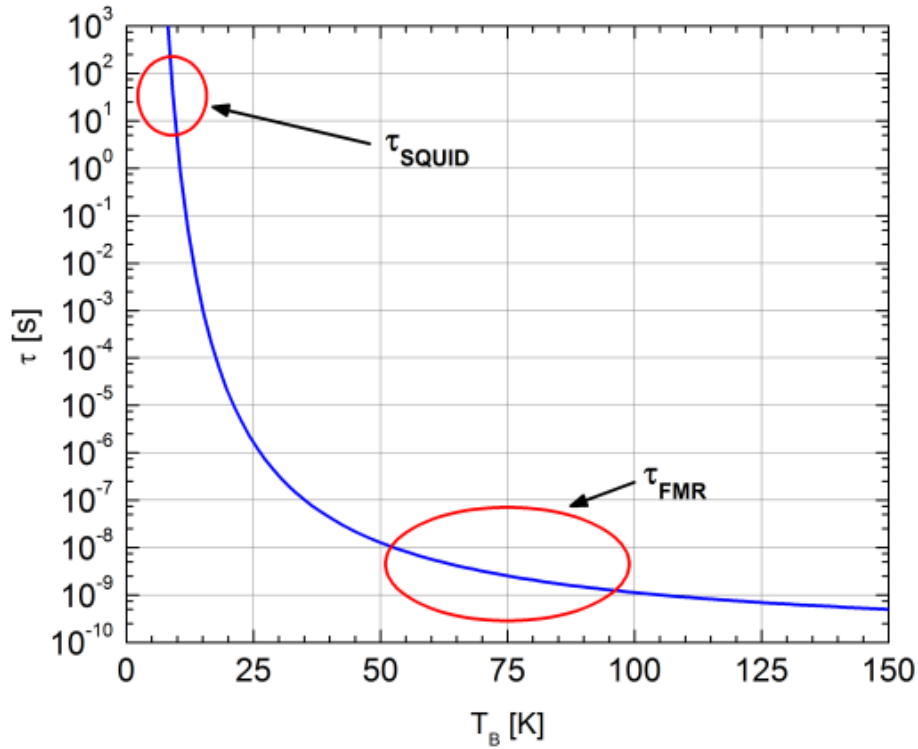


Abbildung 3.8: Zeitliche Fluktuationen des magnetischen Momentes eines Nanopartikels in Abhängigkeit von der Temperatur gemäß Gleichung 3.19, für $T = T_B$: Die gemessene Blocking-Temperatur hängt von der Wahl der Messmethode ab. Parameter: $\tau_0 = 10^{-11} \text{ s}$, $K_{\text{eff}} = 1 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$, $D_P = 4 \text{ nm}$

das heißt die zeitliche Änderung der Magnetisierung ist proportional zum Kreuzprodukt aus Magnetisierung und angelegtem Magnetfeld. γ ist das gyromagnetische Verhältnis und μ_0 ist die magnetische Feldkonstante. Gleichung 3.20 beschreibt damit die Präzessionsbewegung des Magnetisierungsvektors um die Feldachse. Dieser Vorgang ist in Abb. 3.10 illustriert. In Gleichung 3.20 ist keine Dämpfung berücksichtigt. Das bedeutet, dass die Magnetisierung für alle Zeiten um die \vec{B} -Feld Achse präzedierte und sich somit niemals parallel zum angelegten Feld einstellte. *L. D. Landau* und *E. M. Lifshitz* (1935) [24] haben später eine phänomenologische Bewegungsgleichung für die Bewegung des Magnetisierungsvektors mit Dämpfung aufgestellt:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{M}} &= -\frac{\gamma}{\mu_0} [\vec{M} \times \vec{B}] - \frac{\lambda}{\mu_0 M^2} [\vec{M} \times [\vec{M} \times \vec{B}]] \\ &= -\frac{\gamma}{\mu_0} [\vec{M} \times \vec{B}] - \alpha \frac{\gamma}{\mu_0 M} [\vec{M} \times [\vec{M} \times \vec{B}]] \end{aligned} \quad (3.21)$$

Mit $\lambda = \alpha \gamma M$. λ ist der Landau-Lifshitz-Relaxationsparameter und α ist ein dimensionsloser Dämpfungsparameter. Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt somit die Dämpfung und der Vektor $-\vec{M} \times [\vec{M} \times \vec{B}]$ zeigt von der Spitze des Magnetisierungsvektors in Richtung der \vec{B} -Feld-Achse. Gleichung 3.21 zeigt, dass die Länge des Magnetisierungsvektors sich während der Bewegung nicht ändert, das heißt die Magnetisierung wird als unabhängig vom angelegten Feld angenommen. Der Relaxationsterm beschreibt ein Drehmoment, das versucht die Magnetisierung in die Gleichgewichtsposition zu

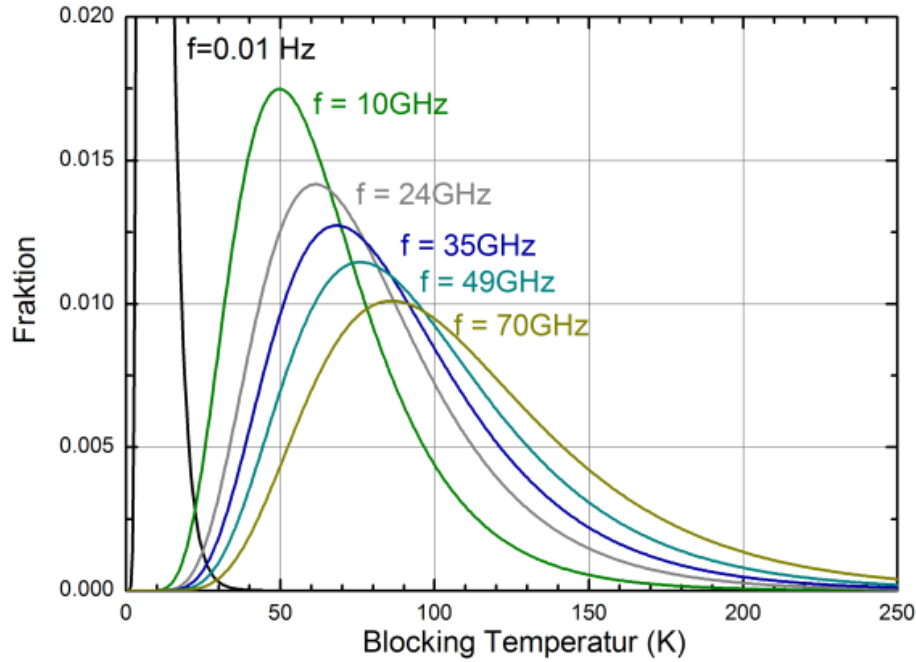


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der Blocking-Temperatur von der Mikrowellenfrequenz bei einer FMR-Messung. Je kürzer das gewählte Zeitfenster der Messung ist, desto größer ist die gemessene Blocking-Temperatur, entsprechend der Verschiebung des Maximums zu größeren Temperatur. Die hier berechnete Verteilung der Blocking-Temperaturen folgt der Tatsache, dass die zur Messung verwendeten Nanopartikel einer Größenverteilung unterliegen. Die Temperaturabhängigkeit der Anisotropieenergiedichte ist hier nicht berücksichtigt, diese wird ausführlich in Abschnitt 5.3.1.2 behandelt.

bringen. *Gilbert* schlug 1955 eine andere Form der Bewegungsgleichung vor, wobei die Dämpfung als proportional zur Änderungsrate des Magnetisierungsvektors angenommen wird. Analog zur klassischen Mechanik wird diese *viskose Dämpfung* genannt (vgl. Abb 3.10):

$$\dot{\vec{M}} = -\frac{\gamma^*}{\mu_0}[\vec{M} \times \vec{B}] + \frac{\alpha_0}{M}[\vec{M} \times \dot{\vec{M}}] \quad (3.22)$$

Diese Gleichung (3.22) kann man in Gleichung 3.22 umwandeln, indem man die Landau-Lifshitz-Gleichung vektoriell mit \vec{M} multipliziert. Unter Verwendung der Vektorproduktregel $\vec{M} \times (\vec{M} \times \dot{\vec{M}}) = \vec{M}(\vec{M} \cdot \dot{\vec{M}}) - \dot{\vec{M}}(\vec{M} \cdot \vec{M})$ erhält man:

$$[\vec{M} \times \dot{\vec{M}}] = -\frac{\gamma}{\mu_0}[\vec{M} \times [\vec{M} \times \vec{B}]] - \frac{\alpha_0 \vec{M}}{M}(\vec{M} \cdot \dot{\vec{M}}) \quad (3.23)$$

Mit $\vec{M} \cdot \dot{\vec{M}} = 0$ ($\vec{M} \perp \dot{\vec{M}}$) und Gleichung 3.22 und 3.23 erhält man die Form:

$$\dot{\vec{M}} = -\frac{\gamma^*}{\mu_0(1 + \alpha_0^2)}[\vec{M} \times \vec{B}] - \frac{\gamma^*}{1 + \alpha_0^2} \cdot \frac{\alpha_0}{\mu_0 M}[\vec{M} \times [\vec{M} \times \vec{B}]] \quad (3.24)$$

Wenn man $\alpha_0 = \alpha$ und $\gamma^* = \gamma(1 + \alpha_0^2)$ setzt, dann sind die Gleichungen 3.24 und 3.21 äquivalent. Für sehr kleine α ($\alpha \ll 1$) sind die Dämpfungsfaktoren in den Gleichungen 3.21 (Landau-Lifshitz) und

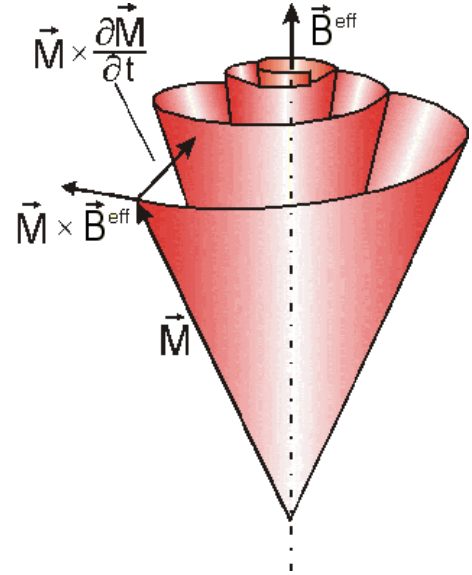


Abbildung 3.10: Die Bewegung des Magnetisierungsvektors einer ferromagnetischen Probe unter Einfluss eines angelegten Feldes unter Berücksichtigung der viskosen Dämpfung. Die Präzessionsbewegung wird durch das Kreuzprodukt aus \vec{M} und \vec{B} beschrieben. Die Dämpfung ist proportional zu $\vec{M} \times \dot{\vec{M}}$.

3.22 (Gilbert) gleich. γ und γ^* stimmen dann überein. Mit zunehmenden λ wird das Relaxationsmoment dominant und $\vec{M} \times \vec{B} \rightarrow 0$ (siehe Gleichung 3.21). Das hätte zur Folge, dass das System quasi immer in seinem Gleichgewichtszustand verharrte. Dieses Verhalten ist jedoch unphysikalisch, vielmehr müsste es in seiner durch die Anregung der Mikrowelle ausgelenkten Position feststecken und niemals die Gleichgewichtsposition erreichen. Mit zunehmenden Gilbert-Dämpfungsparameter jedoch wird das System „langsamer“ ($\dot{\vec{M}} \rightarrow 0$). Die Gilbert-Gleichung für Systeme mit starker Dämpfung (insbesondere auch mit $\alpha > 1$) liefert also eine realistischere Beschreibung [25].

Da es sehr schwierig ist, experimentell die Magnetisierung eines einzelnen Partikels zu bestimmen, wird in dieser Arbeit stets der Dämpfungsparameter α zur Quantifizierung der Dämpfung angegeben. Wollte man die Relaxationsfrequenz λ (manchmal auch G genannt [26]) bestimmen, so muss gemäß $\lambda = \alpha \gamma M$ die Magnetisierung eines einzelnen Partikels bekannt sein. Der Zusammenhang zwischen Dämpfung und Frequenz ist bei den hier untersuchten Proben stets linear. Nichtlineare Effekte wie die 2-Magnonen-Streuung treten nicht auf, diese nicht-Gilbert-artigen Effekte (vgl. Abschnitt 3.4.4) werden ausführlich in [27] diskutiert.

Ist die Dämpfung sehr stark, so kann das Einfluss auf die Resonanzfrequenz, beziehungsweise auf den g-Faktor haben. Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, dass sich die Resonanzfrequenz eines gedämpften Pendels mit stärker werdender Dämpfung zu kleineren Werten verschiebt. Gleiches gilt auch für die Bewegungsgleichung des magnetischen Momentes mit Dämpfung (Gleichung 3.24), die formal der Bewegungsgleichung aus der klassischen Mechanik äquivalent ist. Der g-Faktor, respektive das gyromagnetische Verhältnis γ muss dann mittels des Dämpfungsparameters α korrigiert werden:

$$\gamma = \frac{\gamma^*}{1 + \alpha^2} \quad (3.25)$$

3.4.2 Paramagnetische Resonanz

Ein Atom oder Molekül, das ungepaarte Elektronen enthält, hat einen nicht verschwindenden Drehimpuls und besitzt ein entsprechendes magnetisches Moment. Wenn ein solcher magnetischer Dipol einem homogenen Magnetfeld ausgesetzt wird, präzediert das magnetische Moment μ um die Feldachse mit der Larmorfrequenz :

$$h\nu_0 = g_L \mu_B B_{res} \quad (3.26)$$

(h : Planck-Konstante, ν_0 : Larmorfrequenz, g_L : Landé g-Faktor, μ_B : Bohr Magneton, B_{res} : Resonanzfeld) Mit $g_L = 1$ für ein reines Bahnmoment und $g_L = 2$ für den Spin eines freien Elektrons. Im Falle eines Ions in einem Kristall wird dieses Verhalten modifiziert und der g -Faktor weicht vom Landé g -Faktor ab. Dieser effektive g -Faktor heisst *spektroskopischer Splitting-Faktor*. Gleichung 3.26 wird zur paramagnetischen Resonanzbedingung [23]:

$$h\nu = g\mu_B B_{res} \quad (3.27)$$

Wenn ein linear polarisiertes, mit der Frequenz ν oszillierendes Magnetfeld angelegt wird, das senkrecht zur Feldrichtung B_{res} steht, übt dieses ein Moment auf den magnetischen Dipol aus, das ihn dazu veranlasst, seine Richtung bezüglich B_{res} umzudrehen. Dieser Vorgang führt zu einem Energieaustausch zwischen dem oszillierendem Feld und dem magnetischen System. Das magnetische Moment μ kann also entweder parallel oder antiparallel zu B_{res} ausgerichtet sein, was einer magnetischen Energie von $\mp\mu B_{res}$ entspricht. Befindet sich ein freies Elektron im unteren der beiden Energieniveaus, muss es ein Energiequant absorbieren um in das höhere Energieniveau angeregt zu werden, so dass

$$\begin{aligned} h\nu_0 = E_2 - E_1 &= 2\mu B_{res} \\ h\nu_0 &= g\mu_B B_{res} \end{aligned} \quad (3.28)$$

gilt. Für einen g -Faktor $g = 2$ und einer Frequenz $\nu_0 = 10\text{GHz}$ beträgt die Flussdichte des Magnetfeldes $B = 0.3572\text{ T}$. Solche Feldstärken sind mit einem Labormagneten leicht erreichbar. Daher hat sich die Elektronen-Spin-Resonanz in diesem Frequenzbereich als die übliche durchgesetzt. Natürlich ist es möglich bei anderen Frequenzen zu arbeiten, dabei muss man aber beachten, dass die Empfindlichkeit der Messung mit niedrig werdender Frequenz abnimmt und die Feldstärken bei höheren Frequenzen derart zunehmen, dass diese nicht mehr so einfach zu erreichen sind. Heutzutage hat man Zugang zu einem Frequenzbereich von ca. 1 - 100 GHz. In Tabelle 3.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Frequenzen, deren Bezeichnungen sowie die Resonanzfelder für $g = 2$ aufgelistet.

Die Abnahme der Empfindlichkeit mit kleiner werdender Frequenz ist darauf zurückzuführen, dass die Anzahl der in Resonanz präzedierenden Spins proportional zur Frequenz ist, wie im Folgenden kurz gezeigt werden soll: Für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Energiequant absorbiert wird, gilt, dass diese exakt gleich groß ist wie die Wahrscheinlichkeit, dass eine stimulierte Emission stattfindet. Daher ist die Übergangsrate von $1 \rightarrow 2$ und von $2 \rightarrow 1$ proportional zur Anzahl der paramagnetischen Ionen im jeweiligen Zustand. Die Absorptions- bzw. Emissionsrate hängt somit von der Differenz der Übergänge

Tabelle 3.1: Die in dieser Arbeit experimentell verwendeten Mikrowellenfrequenzen (nominal), die dazugehörigen Bezeichnungen sowie die Resonanzfelder für $g = 2$. Berücksichtigt man die relativ hohen Linienbreiten, etwa rund 0.8 Tesla im W-Band (vgl. Abb. 5.12), bei Ferromagneten, bzw. den hier gemessenen Nanopartikel-Proben, so sind Labormagnete mit einem Maximalfeld von bis zu 3 Tesla nötig.

Frequenz [GHz]	Bezeichnung	$B_{res} (g = 2)$ [Tesla]
1	L-Band	0.0357
4	S-Band	0.1429
10	X-Band	0.3572
24	K-Band	0.8574
35	Q-Band	1.2503
48	V-Band	1.7147
69	W-Band	2.4649

von $1 \rightarrow 2$ bzw. $2 \rightarrow 1$ ab. Im thermischen Gleichgewicht werden die Populationen der beiden Zustände durch die Boltzmann-Funktion beschrieben:

$$N_i \propto \exp \left[\frac{-E_i}{k_B T} \right] \Rightarrow \frac{N_1}{N_2} = \exp \left[\frac{E_2 - E_1}{k_B T} \right] = \exp \left[\frac{h\nu_0}{k_B T} \right] \quad (3.29)$$

Mit T : absolute Temperatur, k_B : Boltzmann Konstante. Im thermischen Gleichgewicht gilt stets $N_1 > N_2$, was zur Folge hat, dass Energie aus dem Mikrowellenfeld absorbiert wird bis $N_1 = N_2$ ist. Das Spin-System kann nun keine Energie mehr absorbieren: es ist gesättigt. Dass dies nicht eintritt, beruht auf der Tatsache, dass das magnetische System an das Gitter gekoppelt ist. Somit sind die einzelnen Spins in der Lage in den unteren Zustand zurückzukehren, indem sie die absorbierte Energie an das Gitter als Wärme abgeben. Starke Spin-Gitter-Kopplung sorgt dafür, dass immer genauso viel Energie an das Gitter abgegeben werden kann, wie vom Mikrowellenfeld geliefert wird. Eine schwache Spin-Gitter-Kopplung führt zur Sättigung, welche man im allgemeinen vermeiden möchte. Aus diesem Grund darf die Mikrowellenleistung nicht zu hoch sein, da gesättigte Proben ein in der Intensität reduziertes Signal liefern und außerdem die Form der Absorptionslinien verändert wird [23] (vgl. Anhang 3.4.4). Um einen quantitativen Eindruck von der Anzahl der beteiligten Spins, die am Resonanzexperiment 'teilnehmen', d.h. die Differenz ($N_1 - N_2$), zu bekommen, setzt man: $N_1 + N_2 = N$ und $N_1 - N_2 = n$ und verwendet Gleichung 3.29:

$$n = N \left[\frac{\exp \frac{h\nu_0}{k_B T} - 1}{\exp \frac{h\nu_0}{k_B T} + 1} \right] \quad (3.30)$$

Unter der Annahme $h\nu_0 \ll k_B T$, was für Temperaturen um 300 Kelvin zutrifft¹, können die Exponenten entwickelt werden und es ergibt sich:

$$n \approx \frac{1}{2} N \frac{h\nu_0}{k_B T} \quad (3.31)$$

Bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 10 GHz ergibt sich $n \approx \frac{N}{1000}$, das heißt in diesem Temperaturbereich beträgt die Anzahl der beteiligten Spins nur einen kleinen Bruchteil der magnetischen Atome in der Probe. Ebenso wird deutlich wie die Empfindlichkeit der Messung mit der Frequenz abnimmt, da $n \propto \nu_0$ ist.

¹ $h\nu \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ bei $\nu = 10 \text{ GHz}$ und $k_B T \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ bei 300 K

3.4.3 Ferromagnetische Resonanz

Ferromagnetische Resonanz (FMR) bedeutet Resonanzabsorption elektromagnetischer Strahlung durch einen Ferromagneten, dessen Spins durch die Austauschwechselwirkung miteinander gekoppelt sind. Die Magnetisierung präzediert um die Richtung eines effektiven magnetischen Feldes und absorbiert dabei Leistung aus dem Mikrowellenfeld, wenn die Präzessionsfrequenz (Lamorfrequenz) gleich der Mikrowellenfrequenz ist. In Aufbau und Vorgehensweise ist die FMR äquivalent zur EPR [28]. Der wesentliche Unterschied besteht in der Wechselwirkung des Spinsystems des Ferromagneten. Daher wird das externe Feld durch innere Felder in der Resonanzbedingung zu einem effektiven Feld erweitert

$$\omega = \gamma B_{eff} \quad (3.32)$$

Dabei ist γ das gyromagnetische Verhältnis, das durch $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ definiert ist. Für die Bewegungsgleichung des Magnetisierungsvektors gilt dann [24]:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \quad (3.33)$$

Dieser Ausdruck beschreibt eine ungedämpfte Präzession des Magnetisierungsvektors um das Feld B_{eff} aufgrund eines Drehmoments $\vec{M} \times \vec{B}_{eff}$. Mit Hilfe der Bewegungsgleichung kann nun die allgemeine Resonanzbedingung angegeben werden (zur Herleitung siehe [23]). Die Bewegungsgleichung lautet dann unter Berücksichtigung des magnetischen Anteils der freien Energiedichte:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{F_{\theta\theta}F_{\varphi\varphi} - F_{\theta\varphi}^2}{M^2 \sin^2 \theta} \Rightarrow \frac{\omega}{\gamma} = \underbrace{\frac{1}{M \sin \theta} \sqrt{F_{\theta\theta}F_{\varphi\varphi} - F_{\theta\varphi}^2}}_{=B_{eff}} \quad (3.34)$$

Das Resonanzfeld wird jedoch *nicht* gemäß Gleichung 3.34 berechnet, sondern mit einer modifizierten Resonanzgleichung [29]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2} \left[F_{\theta\theta} \left(\frac{F_{\phi\phi}}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} F_{\theta} \right) - \left(\frac{F_{\theta\phi}}{\sin \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{F_{\phi}}{\sin \theta} \right)^2 \right] \quad (3.35)$$

Man sieht leicht ein, dass Gleichung 3.34 bei $\theta = 0 (\Rightarrow \sin \theta = 0)$ eine Singularität aufweist und somit an dieser Stelle keine Ergebnisse liefern kann. *Baselgia et al.* begegneten diesem Problem, indem sie die komplexere Gleichung 3.35 entwickelten, in der auch einfache Ableitungen der freien Energie nach den Winkeln θ und ϕ auftreten. Des Weiteren liefert sie Ausdrücke, die die Symmetrie der auftretenden Anisotropien deutlicher widerspiegeln. Das von *A. Anisimov* geschriebene Simulationsprogramm [30] für die Resonanzfelder in Abhängigkeit vom Winkel des angelegten Feldes benutzt diese Resonanzgleichung 3.35. Mit Gleichung 5.27 und 3.35 erhält man als Resonanzbedingung für die hier verwendeten CoPt₃-Filme:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= \left[B \cos(\theta^0 - \theta_B) + M_{eff} \cos^2 \theta^0 - \frac{2K_{2\parallel}}{M} \cos^2 \theta^0 \right] \\ &\cdot \left[B \cos(\theta^0 - \theta_B) + M_{eff} \cos(2\theta^0) - \frac{2K_{2\parallel}}{M} \cos(2\theta^0) \right] \end{aligned} \quad (3.36)$$

Mit $M_{eff} = 2\frac{K_{2\perp}}{M} + \mu_0 M$. Die Gleichgewichtsbedingung für den out-of-plane Fall erhält man, indem man die Gleichung für die freie Energiedichte 5.27 nach θ ableitet, und mit $\varphi = 0$ diese gleich Null setzt ($F_\theta \stackrel{!}{=} 0$), das heißt man ermittelt den Gleichgewichtswinkel θ^0 aufgrund von $K_{2\perp}$:

$$MB \sin(\theta_B - \theta^0) - (\mu_0 M^2 - 2K_{2\perp} + 2K_{2\parallel}) \sin \theta^0 \cos \theta^0 = 0 \quad (3.37)$$

Im Falle einer in-plane Winkelabhängigkeit muss $\theta = \pi/2$ gesetzt werden und die Resonanzbedingung lautet dann:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[B \cos(\varphi^0 - \phi_B) - M_{eff} + \frac{2K_{2\parallel}}{M} \cos^2 \varphi^0 \right] \cdot \left[B \cos(\varphi^0 - \phi_B) - M_{eff} + \frac{2K_{2\parallel}}{M} \cos(2\varphi^0) \right] \quad (3.38)$$

und die entsprechende Gleichgewichtsbedingung ($F_\varphi \stackrel{!}{=} 0$) für den Winkel φ^0 aufgrund von $K_{2\parallel}$ und dem Winkel des angelegten Feldes bezüglich der Magnetisierung:

$$MB \sin(\varphi^0 - \varphi_B) + K_{2\parallel} \sin(2\varphi^0) = 0 \quad (3.39)$$

Diese Gleichgewichtsbedingungen 3.37, 3.39 werden im Simulationsprogramm numerisch für jeden einzelnen Winkelschritt bestimmt.

3.4.4 Magnetische Relaxation und Linienbreite

Die Wellenlänge der Mikrowelle in einem typischen FMR-Experiment beträgt bei 9 GHz 3.3 cm, die Probengröße maximal einige Millimeter. Das bedeutet, dass die Amplitude des magnetischen Teils der Mikrowelle stets über die gesamte Probe als konstant angesehen werden kann. Daraus folgt, dass alle Spins das gleiche Drehmoment spüren und somit um den gleichen Präzessionswinkel verkippt werden. Parallele Spins implizieren ein Magnon mit unendlicher Wellenlänge, sprich einen Wellenvektor $k = 0$. Diese Magnonen mit $k = 0$ werden auch *uniforme Präzession* genannt. Schaltet man das Mikrowellenfeld in einem EPR-Experiment ab, so wird sich der Magnetisierungsvektor parallel zum angelegtem Feld ausrichten, um den Zustand niedrigster Energie im Magnetfeld anzunehmen. Das magnetische Moment relaxiert dann in seine thermische Gleichgewichtsposition. Für diesen Vorgang gibt es zwei charakteristische Zeiten T_1 und T_2 . Für die Zeit T_1 gilt, dass der Betrag des Magnetisierungsvektors erhalten bleibt, so dass die Spitze des Vektors \vec{M} sich auf einer Spiralbahn auf der Oberfläche einer Kugel bewegt. Für T_2 gilt, dass lediglich der Betrag der z-Komponente von \vec{M} erhalten bleibt, mit anderen Worten: hier ändert sich die Länge von \vec{M} [27]. In der Realität passieren diese beiden Vorgänge simultan und sind nicht streng voneinander getrennt, es gibt aber einen physikalischen Unterschied, der im folgenden diskutiert wird. N. Bloembergen [31,32] formulierte auf Grundlage der Arbeit von F. Bloch über kernmagnetische Resonanz die ferromagnetischen Resonanzformeln mit Dämpfung. Diese werden heute die

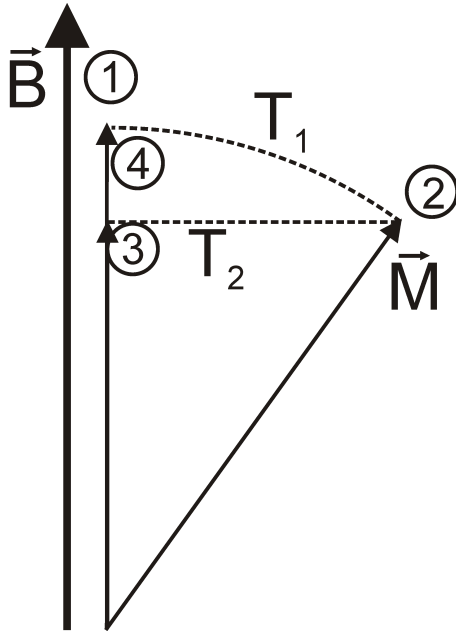


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Relaxationsprozesses mit den Relaxationszeiten T_1 und T_2 . 1. Das magnetische Moment befindet sich in seiner thermischen Gleichgewichtsposition. 2. Die Mikrowelle lässt die Magnetisierung präzedieren. 3. Magnon-Magnon Prozesse relaxieren die Magnetisierung unter Erhalt der z-Komponente von M in der Zeit T_2 (transversale Relaxation). 4. Magnon-Phonon und Magnon-Elektron Prozesse relaxieren das magnetische Moment unter Erhaltung des Betrages des Magnetisierungsvektors in der Zeit T_1 (longitudinale Relaxation). In der Realität finden diese beiden Prozesse gleichzeitig statt, es gibt jedoch einen physikalischen Unterschied (siehe Text)

Bloch-Bloembergen-Gleichungen genannt:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}\end{aligned}\tag{3.40}$$

Im Gegensatz zur Gilbert-Gleichung 3.24 beschreibt die Bloch-Bloembergen-Gleichung die Dämpfung unter Berücksichtigung beider Relaxationszeiten. Prozesse, die zu T_2 beitragen, nennt man *nicht Gilbert-artig*. Die Gilbert-Dämpfung erhält stets den Betrag von \vec{M} . Ein Beispiel für nicht Gilbert-artige Prozesse ist die 2-Magnonen-Streuung. Bei dieser müssen zu $k = 0$ entartete Zustände mit $k \neq 0$ existieren, in die die uniforme Präzession zerfallen kann. Da die Austauschwechselwirkung immer einen positiven Beitrag $\propto k^2$ zur Magnonen-Dispersion liefert, muss hierzu die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine relevante Rolle spielen, weil nur diese einen negativen linearen Beitrag bei kleinen k -Werten leistet (rote Linie in Abb. 3.12). Nur dann ist es möglich, dass energiegleiche Zustände mit verschiedenem k existieren. Beim 2-Magnonen-Streuprozess wird die Anzahl der Magnonen mit $k \neq 0$ um eins erhöht, diejenige für Magnonen mit $k = 0$ um eins reduziert. Dadurch bleibt die Gesamtzahl der Magnonen konstant. Der Betrag der Magnetisierung bzw. des gesamten magnetischen Moments wird jedoch reduziert: [27].

$$|\mu| \cong M(0)V - 2\mu \sum_{k \neq 0} n_k \tag{3.41}$$

Mit $M(0)$: Magnetisierung bei $T = 0$; V : Volumen der Probe; $2\mu = g\mu_B$ und n_k ist die Anzahl der Magnonen mit Wellenvektor k . Das heißt solcherart Prozesse lassen das magnetische Moment in der Zeit T_2 entlang der Linie $2 \rightarrow 3$ in Abb. 3.11 relaxieren. T_2 -Prozesse spielen nur bei großen Partikeln (also auch bei Filmen) eine Rolle, da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der Entfernung langsamer abfällt als die Austauschwechselwirkung und somit an Einfluss gewinnt. Wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung

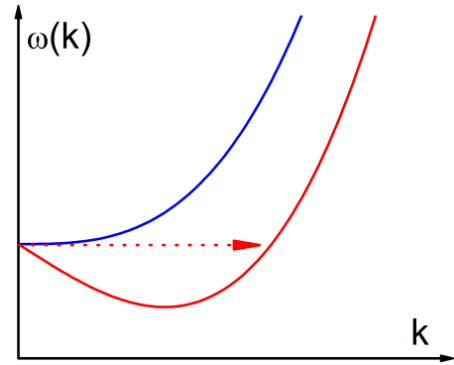
vernachlässigbar klein, etwa bei kleinen Partikeln mit Durchmessern kleiner als die Austauschlänge (bei Co: ca. 3-4 nm), dominiert der quadratische Anteil in der Dispersionsrelation der Magnonen bei allen k -Werten und es kommen keine entarteten Zustände vor (blaue Linie in Abb. 3.12).

Prozesse, die zu T_1 beitragen nennt man *Gilbert-artig*. Dies sind im wesentlichen Magnon-Phonon-Prozesse. Für diese gilt, dass sich die Gesamtzahl der Magnonen mit $k \neq 0$ nicht ändert. Wenn ein Magnon mit $k = 0$ vernichtet wird, wird kein anderes Magnon erzeugt, sondern die Energie wird in Gitterschwingungen überführt, das heißt der Betrag der Magnetisierung bleibt erhalten (Gleichung 3.41), hingegen wird die z -Komponente erhöht. Für diese gilt:

$$\mu_z \cong M(0)V - 2\mu \sum_{k=0} n_k \quad (3.42)$$

und die Magnetisierung relaxiert entlang der Linie $2 \rightarrow 1$ in der Zeit T_1 in Abb. 3.11.

Abbildung 3.12: Dispersionsrelation $\omega(k)$ für Magnonen mit, bei kleinen k 's, dominierender Dipol-Dipol-Wechselwirkung (rote Linie) und mit dominierender Austauschwechselwirkung (blaue Linie). Die uniforme Präzession ($k = 0$) kann nur in Zustände gleicher Energie aber verschiedenem k zerfallen, wenn dipolare Kräfte einen relevanten Anteil an der Magnonendispersion haben (eingezeichneter Pfeil). Solche 2-Magnonen Prozesse sind nicht Gilbert-artig und werden somit nicht durch die Gilbert Bewegungsgleichung beschrieben.



Als Grenzfall betrachte man den Fall $T_2 > T_1$, das heißt die Magnon-Magnon-Streuung spielt eine untergeordnete Rolle im Relaxationsprozess und die Spitze des Magnetisierungsvektors bewegt sich entlang einer Spiralbahn, die auf der Oberfläche einer Kugel liegt, in seine Gleichgewichtsposition [25]. Im anderen Grenzfall ($T_1 \gg T_2$) liegt die Spiralbahn auf einer Ebene parallel zur x - y Ebene. Die Relaxationszeit ist mit der Linienbreite im FMR-Spektrum wie folgt verknüpft:

$$\Delta B_{pp} = \alpha \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\omega}{\gamma}; \quad \alpha = \frac{G}{\gamma M_S} = \frac{1}{\tau \gamma M_S} \quad (3.43)$$

τ ist aus beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 zusammengesetzt. Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{3}}$ kommt daher, dass hier die Breite einer Lorentzlinie auf halber Höhe (Full width at half maximum = FWHM) verwendet wird, die sich von der peak-to-peak-Linienbreite der Ableitung einer Lorentzlinie um genau diesen Faktor unterscheidet [28,25]. G ist der Gilbert-Dämpfungsfaktor, M_S die Sättigungsmagnetisierung, γ das gyromagnetische Verhältnis, ω die Mikrowellenfrequenz. Gleichung 3.43 zeigt, dass die Linienbreite proportional zur Mikrowellenfrequenz ist. Dies erkennt man auch an Gleichung 3.22. Hier ist die Dämpfung proportional zur zeitlichen Änderung der Magnetisierung $\dot{M} \propto \omega e^{i\omega t} \propto \omega$. Dies ist das Kennzeichen der Gilbertdämpfung: Man erhält stets einen linearen Zusammenhang zwischen Linienbreite und Mikrowellenfrequenz. Wichtig hierbei ist jedoch, dass bei vielen Frequenzen, das heißt deutlich mehr als drei, und

vor allem bei hohen Frequenzen (> 35 GHz) gemessen wird, da sonst die Sättigungseffekte der nicht Gilbert-artigen Dämpfung nicht erkannt werden können [15].

4 Experimentelle Methoden

4.1 Aufbau und Funktionsweise des verwendeten FMR-Spektrometers

Die wichtigste Messmethode in dieser Arbeit ist die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR). Bei Benutzung ferromagnetischer Proben spricht man von ferromagnetischer Resonanz (FMR). Das Messprinzip und der Aufbau sind identisch. Das Blockdiagramm Abb. 4.2 veranschaulicht, dass das System aus drei Hauptkomponenten besteht: 1. Die Mikrowellenbrücke, 2. Der Magnet mit Resonator und Modulationsspulen sowie 3. Lock-in Verstärker, Feldsteuerung und die Kontrolle der Mikrowellenbrücke. In der Brücke befindet sich eine Mikrowellenquelle (Klystron oder Gunn-Diode). Die hier erzeugte Mikrowelle wird, je nach Frequenz, mit einem Rechteck-Hohlleiter oder einem Koaxialkabel übertragen. Diese werden in Signalzweig und Referenzzweig aufgespalten. Im Signalzweig kann mit Hilfe eines Dämpfungsgliedes die Leistung der Mikrowelle zwischen 0 mW und 200 mW fest eingestellt werden. Durch den Zirkulator gelangt die Welle in den Resonator. Von dort reflektierte Energie wird zur Detektordiode geleitet, dort wird der Diodenstrom über einen Widerstand in ein Spannungssignal umgewandelt und vom Vorverstärker aufbereitet als Messsignal zum Lock-in-Verstärker geschickt. Der Referenzzweig dient dazu, die Detektordiode mit einer Vorspannung (Bias) zu versorgen, damit diese im linearen Bereich arbeitet. Die Welle, die durch den Referenzarm läuft, muss natürlich in Phase mit der aus dem Resonator reflektierten Welle sein. Dies erreicht man während des Abstimmvorgangs, bei dem mittels des Phasenreglers nach einem lokalem Maximum im Diodenstrom gesucht wird. Die automatische Frequenzkontrolle (AFC) sorgt dafür, dass die Frequenz der Mikrowellenquelle auch bei Resonanz konstant gehalten wird. Der Lock-in-Verstärker übergibt das weiter aufbereitete Signal an die Messsoftware und regt die Modulationsspulen mit einem magnetischen Wechselfeld wählbar von 10 kHz bis 100 kHz an. Mit diesem wird das statische Feld moduliert, damit die Lock-in-Technik eingesetzt werden kann. Man erreicht dadurch eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, und es ist möglich direkt die Ableitung der Absorptionslinie zu messen (vgl. Abb 4.1). Die Modulationsamplitude kann in einem Bereich von 0.01 mT bis 3 mT gewählt werden. Die gewählte Modulationsamplitude sollte einerseits kleiner sein als die Linienbreite des zu messenden Signals, andererseits darf sie nicht zu klein sein, um nicht unnötig Signalintensität zu verlieren. Zur Anzeige und Auswertung des Signals wird ein PC eingesetzt, der ebenso die Feldsteuerung regelt und die Messsignale der Hall-Sonde ausliest und sämtliche Funktionen der Mikrowellenbrücke steuert.

In Abb. 4.3 sind die drei gängigen Resonatortypen dargestellt, wie sie für die in dieser Arbeit verwendeten Frequenzen benutzt werden. Abb. 4.3(a) zeigt einen X-Band-Resonator der in der TE₀₁₁-Mode betrieben wird, Abb. 4.3(b) stellt eine Zylinderresonator in TE₀₁₂-Mode dar, wie er im K- und Q-Band

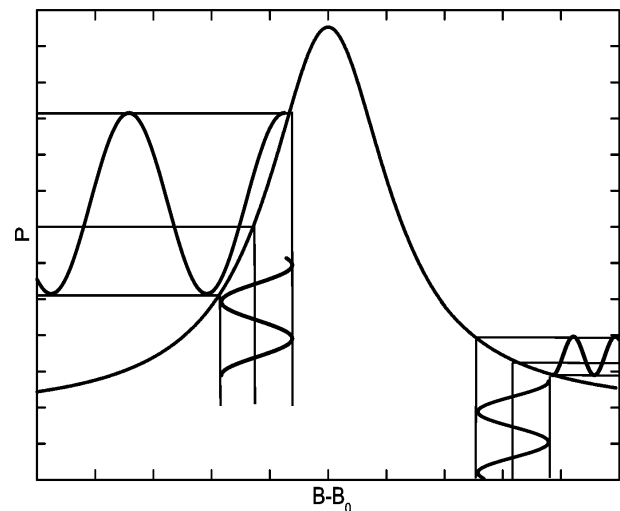


Abbildung 4.1: Modulation des externen Feldes zur Messung der Ableitung des Absorptionssignals.

benutzt wird. Bei diesen ist die Bodenplatte verschiebbar, so dass mit Änderung der Resonatorlänge die Frequenzabstimmung vorgenommen werden kann, das heißt die Mode im K-Band-Resonator kann umgeschaltet werden und so kann dieser auch mit der TE₀₁₁-Mode betrieben werden. Abb. 4.3(c) zeigt einen Rechteckresonator in TE₁₀₂-Mode. Dieser wird für niedrige Frequenzen (L-, S-Band) verwendet und ist als Doppelkammer ausgelegt um die Baugröße klein halten zu können. Die TE-Moden beschreiben die Geometrie bzw. den Feldlinienverlauf der Mikrowelle. TE bedeutet transversal elektrisch, die Indizes geben die Anzahl der Knoten entlang der Breite (m), Dicke (n) und Längen (p) bei einem Rechteckresonator an und für einen Zylinderresonator in azimuthaler (m), radialer (n) und entlang der Zylinderachse (p). Die Berechnung der Resonanzfrequenzen für Zylinder- und Rechteckresonatoren wird mit Hilfe der Bessel-Funktion durchgeführt und findet sich in [28] und in [33]. Zylinderresonatoren bieten den Vorteil der Rotationssymmetrie, dadurch kann eine Probe im Resonator gedreht werden (winkelabhängige Messungen), ohne dass sich dabei die Güte ändert. Rechteckresonatoren können sehr kompakt gebaut werden, so dass der Abstand der Polschuhe sehr klein sein kann und somit hohe Feldstärken erreicht werden können.

Ist der Resonator exakt an die Frequenz der Mikrowelle angepasst, wird die gesamte eingestrahlte Energie absorbiert. Dies erkennt man nach Beendigung des Abstimmvorgangs, wenn der Diodenstrom über den gesamten Leistungsbereich konstant bleibt. Die Mikrowelle bildet dann stehende Wellen im Resonator aus. Die Energie wird im Resonator gespeichert bzw. kann durch Verlustprozesse abgebaut werden.

Der Resonator hat eine Güte Q , die das Verhältnis aus der im Resonator gespeicherten Energie und den Verlusten beschreibt. Mit der im magnetischen Wechselfeld gespeicherten Energie

$$E_b = \frac{1}{8\pi} \int |\vec{b}_{hf}|^2 dV \quad (4.1)$$

lautet die Güte des unbelasteten, das heißt leeren, Resonators:

$$Q_u = \frac{2\pi\nu_0 E_b}{P_i} \quad (4.2)$$

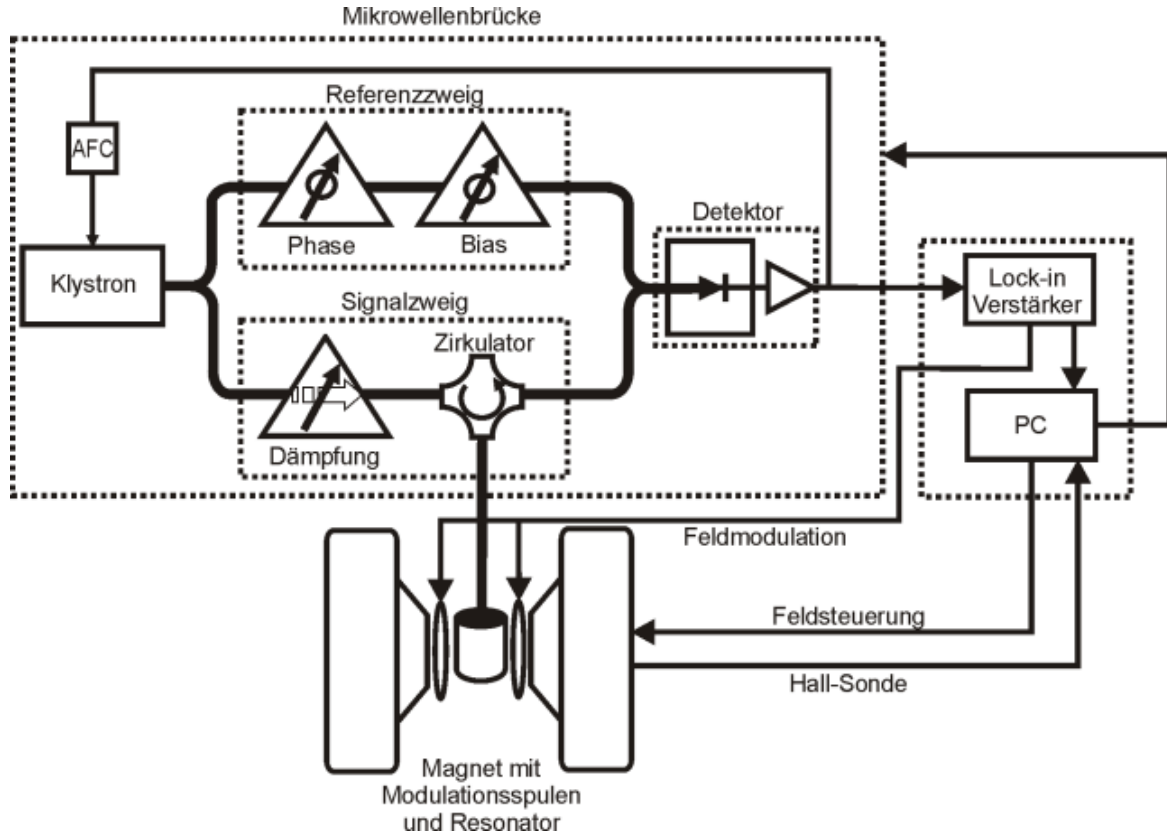


Abbildung 4.2: Blockdiagramm eines FMR-Spektrometers

\vec{b}_{hf} ist der magnetische Anteil der Mikrowelle, ν_0 die Frequenz der Mikrowelle, P_i die im Resonator auftretenden Verluste, die hauptsächlich durch Bildung Ohmscher Wärme in den Resonatorwänden aufgrund des Skin-Effekts auftreten. Des Weiteren kann noch eine äußere Güte, aufgrund von Öffnungen zur Einkopplung der Mikrowelle bzw. zum Einbringen der Probe in den Resonator, Q_e auftreten. Weiterhin können noch dielektrische Verluste auftreten sowie Verluste durch metallische, respektive leitfähige, Proben.

Die Summe der reziproken Gütefaktoren ergibt die reziproke Gesamtgüte:

$$\frac{1}{Q_l} = \frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{Q_p} \quad (4.3)$$

Um die Verluste durch Einbringen der Probe gering zu halten, ist es nötig, die Probe in den Bereich mit maximalem \vec{b}_{hf} zu platzieren. Dies geschieht bei allen drei verwendeten Resonatoren auf deren Mittelachse. Ändert sich die Güte beim Einbringen sehr stark, so ist eventuell eine kleinere Probe zu verwenden. Vor allem muss man bei höheren Frequenzen auf nicht zu große Proben achten, da die Resonatoren für K- und Q-Band Durchmesser von 16 mm aufweisen. Im V- und W-Band wird kein Resonator verwendet, sondern die Proben werden als Abschluss auf ein offenes Ende eines Wellenleiters installiert. Die Modulation erfolgt durch einen stromdurchflossenen Draht auf der Rückseite der Probe. Dadurch erreicht man keine großen Amplituden und es ist wichtig, dass die hier verwendeten Proben auf sehr dünnem Substrat aufgebracht sind. Befindet sich die Probe in Resonanz, so treten zu den oben beschrie-

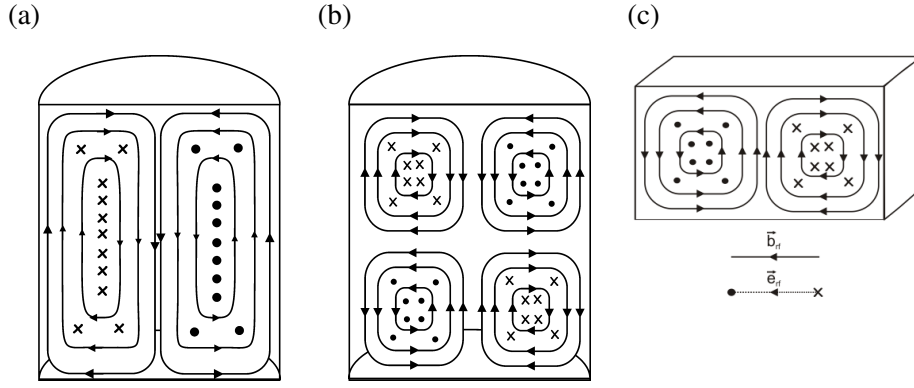


Abbildung 4.3: Resonatortypen mit Feldlinienverlauf bei (a) TE011-Mode, (b) TE012-Mode, (c) TE102-Mode

benen feldunabhängigen Verlusten feldabhängige auf. Die durch die Probe absorbierte Leistung aus dem Mikrowellenfeld ist

$$P_{abs} = \pi \nu_0 \chi'' \int_{Probe} |\vec{b}_{hf}|^2 dV \quad (4.4)$$

Diese nun auftretende Änderung in der Absorption bewirkt eine Änderung der Güte $1/Q = 1/Q_l + 1/Q_{abs}$. Q_{abs} ist das Verhältnis aus der in den Resonator eingestrahlen Leistung $P_{res} + P_{abs}$ und der durch die Probe absorbierte Leistung P_{abs} . Mit $P_{res} \gg P_{abs}$ gilt dann für die Änderung der Güte:

$$\frac{1}{Q_{abs}} = \frac{P_{abs}}{P_{res} + P_{abs}} \approx \frac{P_{abs}}{P_{res}} = 4\pi \chi'' Q_l \frac{\int_{Probe} |\vec{b}_{hf}|^2 dV}{\int_{Resonator} |\vec{b}_{hf}|^2 dV} \quad (4.5)$$

das heißt der Resonator wird verstimmt und es wird wieder ein Teil der Leistung reflektiert und zur Detektordiode geleitet. Diese reflektierte Leistung ist proportional zum imaginären Teil der magnetischen Suszeptibilität χ'' .

4.2 Röntgen-Zirkular-Dichroismus

XMCD ist im Gegensatz zur XAS nicht nur elementspezifisch sondern auch magnetisch sensitiv, das heißt, dass in einer Legierung die magnetischen Momente (getrennt nach Bahn- und Spinnmoment) der beteiligten Elemente separat bestimmt werden können. Es werden zwei Absorptionsspektren gemessen, eines mit links- und ein anderes mit rechtszirkular polarisiertem Röntgenlicht. Die Abhängigkeit der Absorption von der Richtung der Polarisation wird als Dichroismus („Zweifarbigeit“) bezeichnet. Alternativ kann die Polarisation des Röntgenlichts beibehalten werden, wobei die Probe ummagnetisiert wird.

Bei der Röntgenabsorption werden Elektronen in Rumpfniveaus angeregt, die je nach Element verschiedene Bindungsenergien besitzen. Für Kobalt und Platin sind die Bindungsenergien für die Übergänge $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ (L_3) und $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ (L_2) in Tabelle 4.1 aufgeführt. Da diese Methode für verschiedene Bindungsenergien sensitiv ist, ist diese elementspezifisch [34,35].

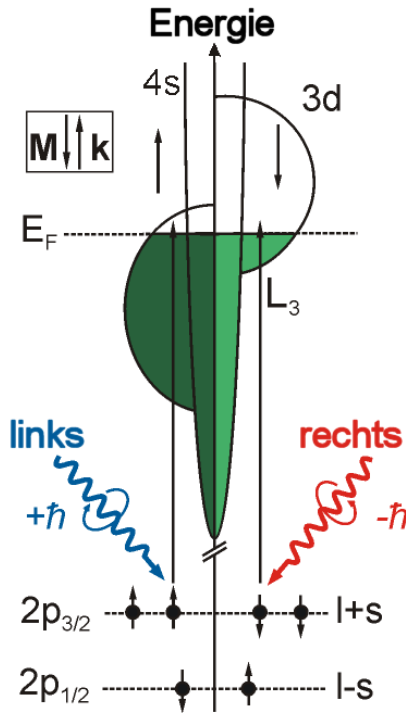


Abbildung 4.4: Röntgen-Zirkular-Dichroismus: Links- bzw. rechtszirkular polarisiertes Röntgenlicht regt spin-up bzw. spin-down-Elektronen der $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Zustände an. Analog und völlig äquivalent kann auch die Helizität beibehalten werden, wenn stattdessen die Magnetisierung geändert wird. Diese angeregten Elektronen besetzen unbesetzte Zustände im austauschaufgespaltenen 3d-Band, welches für den Ferromagnetismus verantwortlich ist. Die Spinerhaltung sorgt dafür, dass im Minoritätsband mehr Elektronen aufgenommen werden können als im Majoritätsband, da diese eine verschiedene Anzahl an freien Zuständen haben. Aus diesem Grunde zeigen die verschiedenen Helizitäten bzw. verschiedene Magnetisierungen verschiedene Absorptionsquerschnitte. Die Differenz zweier so erhaltener Absorptionsspektren heißt XMCD-Spektrum, welches an der L_3 - respektive L_2 -Kante entgegengesetzte Vorzeichen zeigt.

Trifft ein Photon mit der Helizität $+1$ oder -1 (entspricht links/rechts zirkular polarisiertem Licht) auf eine homogen magnetisierte Probe, dann wird das Elektron in kernnahe Zustände absorbiert, wenn die folgenden Dipol-Auswahlregeln erfüllt sind :

$$\Delta m_S = 0 \quad \Delta m_L = \pm 1 \quad (4.6)$$

$\Delta m_S = 0$ bedeutet, dass der Spin des Elektrons beim Übergang erhalten bleibt, $\Delta m_L = \pm 1$ berücksichtigt die Drehimpulserhaltung. Das heißt, $\Delta m_L = +1$ für links zirkular polarisiertes Licht und $\Delta m_L = -1$ für rechts zirkular polarisiertes Licht. Für ein Röntgenphoton mit Helizität $+1$ sind dann folgende Übergänge möglich:

m_L	$-1 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 1$	$1 \rightarrow 2$
Anteil	10%	30%	60%

(4.7)

Die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Übergänge wird durch die Koeffizienten der Drehimpulsaddition, den so genannten Clebsch-Gordon-Koeffizienten, bestimmt [33]. Für einen $2p_{1/2}$ -Zustand sind folgende Übergänge mit $\Delta m_S = 0$ und $\Delta m_L = +1$ möglich, wobei die Notation $|m_L, m_S\rangle$ verwendet wird:

$ -1, +\frac{1}{2}\rangle$	\rightarrow	$ 0, +\frac{1}{2}\rangle$	10%
$ 0, +\frac{1}{2}\rangle$	\rightarrow	$ 1, +\frac{1}{2}\rangle$	15%
$ 0, -\frac{1}{2}\rangle$	\rightarrow	$ 1, -\frac{1}{2}\rangle$	15%
$ +1, -\frac{1}{2}\rangle$	\rightarrow	$ 2, -\frac{1}{2}\rangle$	60%

(4.8)

Man erkennt, dass alle Ausgangszustände mit $m_S = -\frac{1}{2}$ in der Summe eine *Anregungswahrscheinlichkeit* von 75% haben; die Ausgangszustände mit $m_S = +\frac{1}{2}$ dagegen nur eine Wahrscheinlichkeit von 25%.

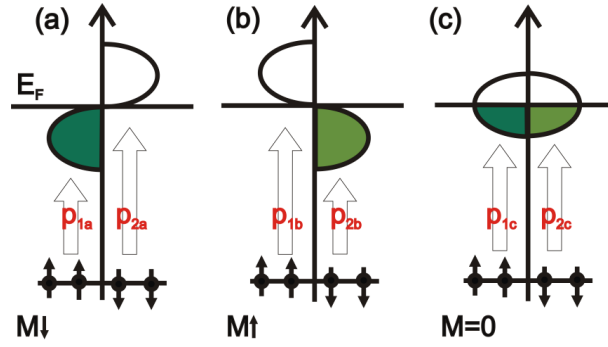


Abbildung 4.5: Die verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten für spin-up und spin-down Elektronen. Eine vorhandene Spin-Polarisation im Anfangszustand ist Voraussetzung um ein dichroisches Signal messen zu können.

Die analoge Rechnung für $2p_{3/2}$ Zustände ergibt: 37.5% für $m_S = -\frac{1}{2}$ und 62.5% für $m_S = +\frac{1}{2}$. Für eine Helizität -1 ändern sich lediglich die Vorzeichen. Die *Übergangswahrscheinlichkeit* hängt von der Anregungswahrscheinlichkeit und der Anzahl der unbesetzten Endzustände im 3d-Band ab. Mit diesen spinpolarisierten Elektronen werden nun die unbesetzten Zustände „abgefragt“. Dies ist in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt für Übergänge an der L_3 -Kante mit Photonen der Helizität +1, es werden in diesem Beispiel mehr spin-up-Elektronen angeregt. Im gewählten Beispiel ist das Majoritätsband voll besetzt, während alle Zustände im Minoritätsband unbesetzt sind. Im Fall (a) können also keine Übergänge von spin-up-Elektronen in das 3d-Band stattfinden (Übergangswahrscheinlichkeit $p_{1a} = 0$), da hierfür keine freien Endzustände zur Verfügung stehen und die Röntgenphotonen werden nur von spin-down-Elektronen absorbiert. Bei umgekehrter Magnetisierung (b) finden nur Übergänge von spin-up-Elektronen ($p_{1b} > 0$) statt. Da diese Übergänge mit einer höheren Wahrscheinlichkeit stattfinden, ist die Absorption insgesamt größer. Wenn die Wahrscheinlichkeit für Absorption von Photonen ungleicher Helizität für spin-up und spin-down-Elektronen gleich ist, kann kein Unterschied im Absorptionsquerschnitt gemessen werden. Spinpolarisation ist deshalb eine Bedingung für das Auftreten des XMCD-Effektes. Sind die Endzustände nicht austauschbar (c) ist der Dichroismus ebenfalls Null, da auch ein Wechsel der Helizität nichts an der Stärke der Absorption ändern kann ($p_{1c} = p_{2c}$).

Um den Absorptionsquerschnitt zu bestimmen, werden im so genannten „Total Electron Yield“ (TEY) durch Auger-Elektronen erzeugte Sekundärelektronen gemessen. Nach Absorption eines Röntgenquants entsteht zunächst ein Loch in einer kernnahen Schale. Dieses wird zu 99.2% über einen Auger-Prozess (0.8% Fluoreszenz) [36] wieder mit einem Elektron besetzt. Dabei verursacht das Auger-Elektron durch inelastische Streuung eine Kaskade von Sekundärelektronen. Nur wenn diese Elektronen die Probe verlassen, findet eine *messbare* Absorption statt. Die Zahl der Elektronen dY_e , die die Oberfläche erreichen, nimmt dabei exponentiell mit der Tiefe z des angeregten Atoms in der Probe ab:

$$dY_e = dY_0 \exp[-z/\lambda_e] \quad (4.9)$$

Hierbei ist λ_e die Austrittslänge der Elektronen und dY_0 die Zahl der Elektronen, die in einer Schicht der Dicke dz in der Entfernung z zur Oberfläche erzeugt wurden. Für diese gilt:

$$dY_0 \propto I_0 \cdot \sigma \cdot \exp[-\sigma z / \cos \theta], \quad (4.10)$$

wobei $\sigma = \sigma(E)$ der (energieabhängige) Absorptionskoeffizient, θ der Einfallswinkel und I_0 die Inten-

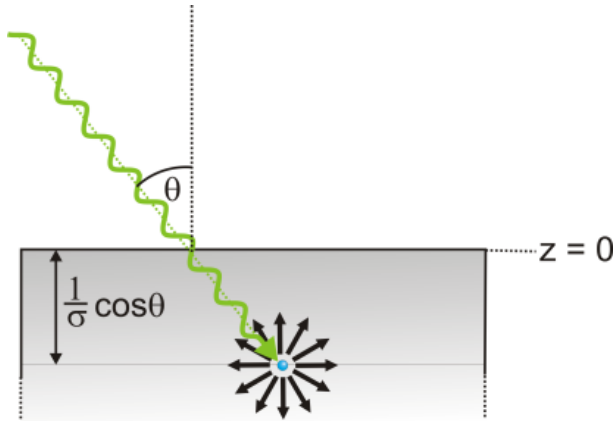


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Erzeugung von Sekundärelektronen mittels streifend einfallendem Röntgenlichts.

sität des einfallenden Röntgenlichts ist. Für die Intensität des TEY aus einer unendlich dicken Probe gilt (Abbildung 4.6):

$$I_{TEY} \propto I_0 \cdot \sigma \cdot \int_0^{\infty} \exp[-z(\sigma/\cos\theta + 1/\lambda_e)] dz = I_0 \cdot \sigma \cdot \frac{1}{\sigma/\cos\theta + 1/\lambda_e} = I_0 \cdot \sigma \cdot \frac{1}{1 + \lambda_e/\lambda_z} \quad (4.11)$$

$\lambda_z = \frac{1}{\sigma} \cos\theta$ entspricht der Eindringtiefe des Röntgenlichts in Projektion auf die z -Richtung. Ist $\lambda_z \gg \lambda_e$, so gilt $I_{TEY} \propto I_0 \cdot \sigma$, das heißt die gemessene Intensität ist direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten. Im Grenzfall $\lambda_e \gg \lambda_z$ ist $I_{TEY} \propto I_0 \cdot \sigma \cdot \lambda_z/\lambda_e = I_0 \cos\theta/\lambda_e$. Hier ist die Austrittslänge der Elektronen viel größer als die Eindringtiefe des Röntgenlichts, zum Beispiel bei streifendem Einfall, so dass das TEY-Signal konstant ist und nicht mehr von der Stärke der Absorption abhängt. Dieses Verhalten wird als *Sättigungseffekt* bezeichnet [36]. Abbildung 4.7 zeigt die Abhängigkeit des TEY vom Absorptionskoeffizienten. Das Sättigungsverhalten beginnt wie erwartet früher bei streifendem Einfall. Auch in Nanopartikeln tritt dieser Effekt auf, allerdings ist die Winkelabhängigkeit der Sättigung bei sphärischen Nanopartikeln vernachlässigbar. *Fauth et al.* untersuchten diesen Effekt an Co-Partikeln mit Durchmessern von 1 - 30 nm [37].

Gleichung 4.9 macht deutlich, dass bei einer Absorption nahe der Oberfläche die Austrittswahrscheinlichkeit für die Sekundärelektronen größer ist, das heißt der TEY ist eine oberflächensensitive Methode. Da in Nanopartikelsystemen der Oberflächenanteil erhöht ist, ist dieses bei Interpretation der Messergebnisse verstärkt zu berücksichtigen. Zur Bestimmung der magnetischen Spin- und Bahnmomente des Kobalts und Platins, wurden Messungen mittels Röntgen-Zirkular-Dichroismus durchgeführt. Die Energien zur Messung an der Kobalt L_3 - und L_2 -Kante stehen dabei am Berliner Elektronenspeicherring (BESSY) [38] zur Verfügung, zur Messung an der Platin L_3 - und L_2 -Kante an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) [39]- Grenoble (siehe Tabelle 4.1). Messungen an der Platin-Kante wurden nur an den Volumenproben durchgeführt. Zunächst wird diskutiert, wie die Analyse der Spektren vorgenommen wird. In den Abbildungen 5.36 und 5.36 sind Röntgenabsorptionsspektren von Volumenmaterial respektive Nanopartikeln auf Substrat gezeigt, die an der Kobalt-Kante durchgeführt wurden. Die rote Linie entspricht dabei dem so genannten μ_+ -Spektrum, das heißt positive Magnetisierung, die blaue Linie dem μ_- -Spektrum, also mit negativer Magnetisierung. Positiv im Sinne von paralleler Ausrichtung

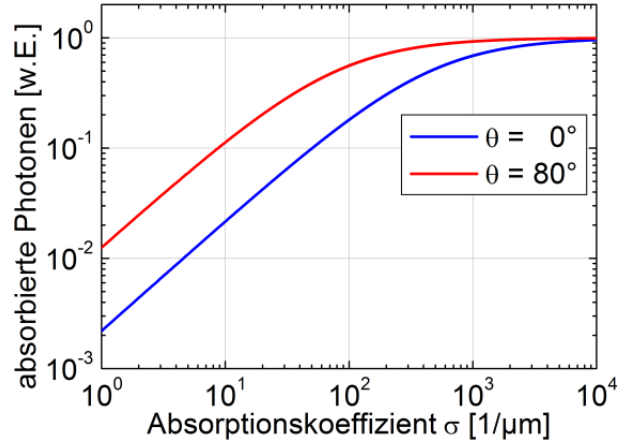


Abbildung 4.7: Anzahl der absorbierten Photonen über den Absorptionskoeffizienten für Kobalt [37]

	Energie [eV]	
	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$
Co	793.2	778.1
Pt	13273	11564

Tabelle 4.1: Bindungsenergie der Rumpfniveaus in den 2p-Niveaus für Kobalt und Platin.

von angelegtem Magnetfeld, sprich Magnetisierung der Probe, und Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlung und umgekehrt. Die Spektren werden auf die so genannte *whiteline* normiert, das heißt, dass der hintere Teil ab ca. 810 eV (bei Co) auf Eins normiert ist. Außerdem ist die Stufenfunktion $I_{step}(E)$ eingezeichnet, die vor der Auswertung vom Absorptionsspektrum abgezogen wird. Dieser Untergrund kommt durch Anregung von Elektronen aus dem Kernzustand zustande, die in die 4s-Niveaus angeregt werden beziehungsweise ins Kontinuum übergehen:

$$I_{step}(E) = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{1 + \exp(L_2 - E)} + \frac{1}{1 + \exp(L_3 - E)} \right) \quad (4.12)$$

Dieser Übergang zeigt keinen Dichroismus. In den Pt-Spektren sind ausgeprägte EXAFS-Oszillationen zu sehen, die durch Interferenz der von Nachbaratomen rückgestreuten Welle mit der Primärwelle entstehen [40]. Dadurch lässt sich die Stufenfunktion hier nicht ohne Weiteres anwenden. Stattdessen werden diese Oszillationen aus den Spektren eliminiert, indem eine Goldreferenz gemessen und die Intensität und energetische Position der EXAFS-Oszillationen an die der Pt-Spektren angepasst wird. Nach Subtraktion des Gold-Spektrums muss dann beachtet werden, dass in den Summenregeln nicht die Anzahl der freien 3d-Zustände von CoPt_3 eingesetzt wird, sondern die Differenz der Anzahl der freien 3d-Zustände von CoPt_3 und Au.

Das dichroische Signal (XMCD-Signal) erhält man in beiden Fällen aus der Differenz der μ_+ - und μ_- -Signale. Magnetisches Spin- und Bahnmoment können mit Hilfe folgender Formeln daraus bestimmt werden, die sich aus den Summenregeln ergeben [35,41]:

$$\frac{\mu_S^{eff}}{n_h} = \frac{-6p + 4q}{2r \cdot s}; \quad \frac{\mu_L}{n_h} = \frac{-2q}{3r \cdot s}; \quad \frac{\mu_L}{\mu_S^{eff}} = \frac{2}{9\frac{p}{q} - 6} \quad (4.13)$$

Mit $\mu_S^{eff} = \mu_s + 7\mu_T$; μ_S^{eff} beinhaltet neben dem magnetischen Spinmoment das magnetische Dipolmoment μ_T , das die Aspherizität der Ladungsverteilung berücksichtigt. Bei schwacher Spin-Bahn-Wechselwirkung lässt sich der Anteil μ_T durch winkelabhängige Messungen extrahieren. Da diese Vorbedingung in CoPt₃-Legierungen nicht erfüllt ist, liefert dieser Term selbst in Nanopartikelsystem mit statistisch verteilten kristallografischen Achsen einen nicht verschwindenden Anteil zu μ_S^{eff} [42,43]. Der Parameter r ist definiert als das Integral über die Summe der μ_+ - μ_- -Spektren nach Abzug der Stufenfunktion:

$$r = \frac{1}{2} \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega \quad (4.14)$$

Das Integral über dem XMCD-Signal liefert die beiden Parameter p und q :

$$p = \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega \quad (4.15)$$

$$q = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega \quad (4.16)$$

5 Experimente

5.1 CoPt₃

In diesem Kapitel werden die einzelnen Proben beschrieben. Insbesondere magnetische Parameter, wie der g-Faktor, die Dämpfungskonstante α für Volumenproben und Filme und winkelabhängige Resonanzfeld-Messungen zur Bestimmung der magnetischen Anisotropie für metallische Filme sind bisher nicht durchgeführt worden. Zur Einordnung der Ergebnisse an den Nanopartikeln mussten daher solche Messungen an metallischen Filmen und Volumenmaterial durchgeführt werden.

5.1.1 Nasschemische Herstellung: Nanopartikel in kolloidaler Suspension

Die Partikel, die von E. Shevchenko zur Verfügung gestellt wurden, werden durch simultane Reduktion von Platin(II)-acetylacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) und thermischer Dekomposition ($T = 220 - 250^\circ\text{C}$) von Di-Kobalt-Octacarbonyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) in Anwesenheit von organischen Molekülen hergestellt. Die organischen Moleküle dienen dazu das Wachstum der Partikel zu kontrollieren. Es können auf diese Weise Partikel mit einem Durchmesser von $d = 3 - 8 \text{ nm}$ hergestellt werden, diese sind mit HDA-Diphenyl-Ether bedeckt. Details zur Herstellung und der Bedeckung mit Liganden finden sich in [7] und [44].

5.1.2 Nanopartikel im Polymer

Um ein geeignetes Prototypsystem mit vernachlässigbar kleiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Partikeln zu erhalten, ist es nötig einen großen Abstand zwischen den Partikeln einzustellen. Dies wurde hier erreicht, indem die Partikel in einem Monomer (Laurylmetaacrylat) gelöst werden, welches anschließend polymerisiert wird. Auf diese Weise erhält man ein Stück Kunststoff, in dem die Partikel mit einer geringen Konzentration (0.08-vol%) gleichmäßig verteilt sind. Bei dieser gegebenen Volumenkonzentration der Partikel im Polymer ergibt sich ein mittlerer Abstand der Partikel von 12 nm. Dieser Abstand ist groß genug, um die dipolare Wechselwirkung zu vernachlässigen. In Abb. 5.2 ist eine schematische Zeichnung der Probengeometrie zu sehen.

5.1.3 Metallische Filme

Die CoPt₃-Filme, die als Referenzproben dienen sollen, wurden in einer Aufdampfanlage mit einem Basisdruck von $5.0 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ hergestellt. Der Aufdampfdruck betrug $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, die Aufdampftemperatur lag bei 312 K. Die Aufdampfzeiten wurden im Verlaufe der Herstellung verringert, damit sich Substrat und Film nicht zu stark aufheizen; sie befanden sich jedoch stets im gleichen Verhältnis

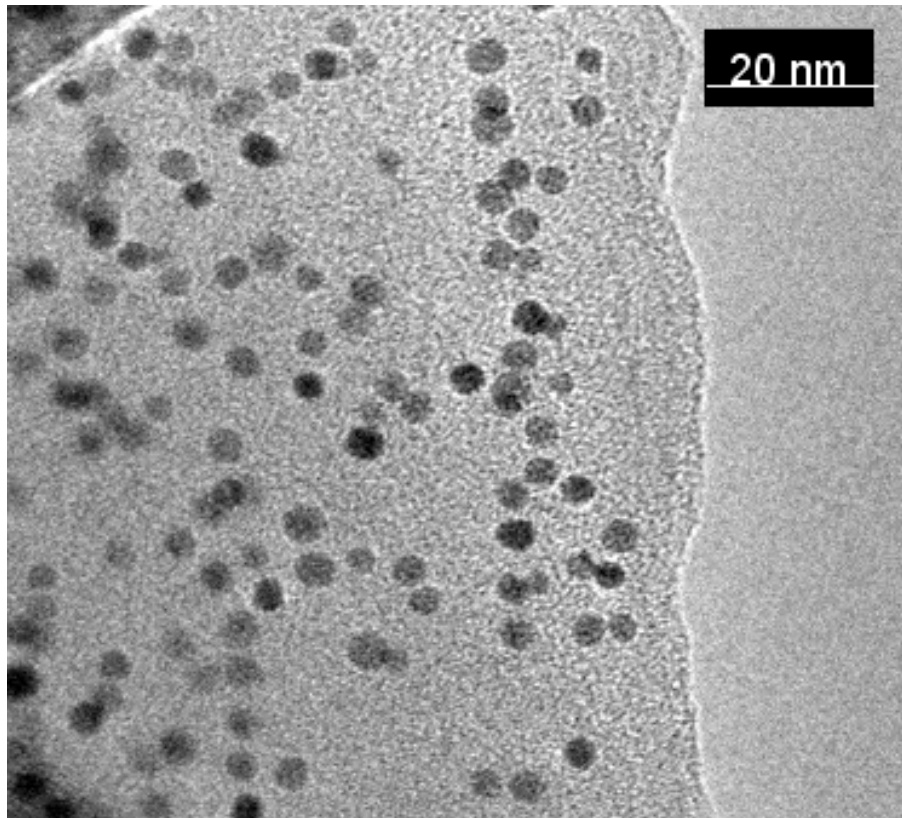


Abbildung 5.1: TEM-Aufnahme der im Polymer verdünnten Nanopartikel. Die Polymerisation wurde direkt auf dem TEM-Gitter ausgeführt, daher stimmen die Abstandsverhältnisse in dieser Aufnahme nicht mit den Verhältnissen in den magnetisch vermessenen Proben überein. Man erkennt jedoch die Sphärizität und die Monodispersität der Partikel (vgl. Abb. 5.5 (a)).

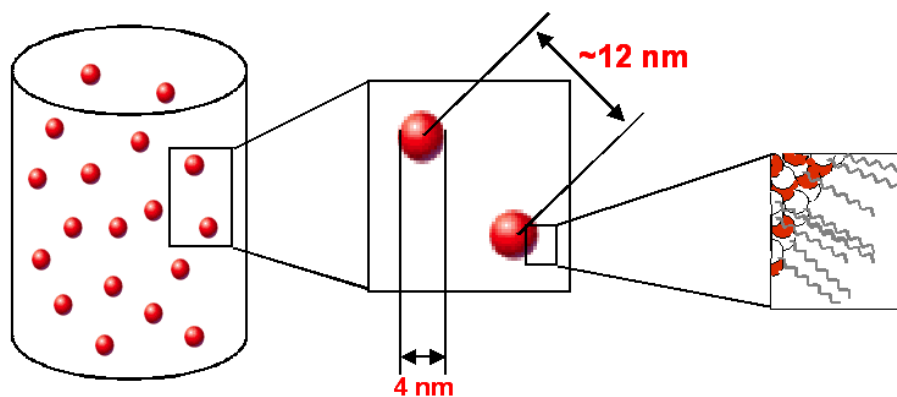


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Probengeometrie: Die in hoher Verdünnung (0.08 vol-%) in Laurylmetaacrylat gelösten Partikel sind nach der Polymerisation statistisch im Poly-laurylmetaacrylat (PLMA) verteilt. Der mittlere Abstand der Partikel beträgt 12 nm, der kleinste vorkommende Abstand der Partikel beträgt aufgrund des Liganden (HDA-Diphenyl-Ether), mit denen die Partikel umgeben sind, minimal 2 nm.

	Zusammensetzung [%]			Mittelwert [%]
	1.	2.	3.	
Co	25.00	25.66	25.87	25.51
Pt	75.00	74.34	74.13	74.49

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Volumenprobe gemessen mit Sekundärelektronenmikroskopie. Die Abweichung von der idealen Zusammensetzung (25:75) beträgt 2.7%.

zueinander und betrugen im Einzelnen:

$$\begin{aligned}
 r_{Co} &= 0.04\text{\AA}/s \rightarrow 0.03\text{\AA}/s \rightarrow 0.02\text{\AA}/s \\
 r_{Pt} &= 0.16\text{\AA}/s \rightarrow 0.12\text{\AA}/s \rightarrow 0.08\text{\AA}/s
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

Schließlich beträgt die Masse in effektiver Schichtdicke für das Kobalt $t_{Co} = 39.9\text{\AA}$ und für das Platin $t_{Pt} = 160.6\text{\AA}$. Dies entspricht einem Verhältnis 1:3 (25:75). Der Fehler in der Bestimmung des Legierungsverhältnisses beträgt weniger als 0.5%. Röntgendiffraktionsmessungen zeigen die typische Struktur und den Gitterparameter einer $CoPt_3$ -Legierung (Abschnitt 5.2.3, Abb. 5.6).

5.1.4 Volumenproben

Zur Herstellung der Volumenprobe wurde zunächst die Menge bestimmt, die 1 mol Kobalt (58.9332 g) und 3 mol Platin (195.08 g) ergäben. Hieraus erhält man 644.1732 g $CoPt_3$. Da nur eine kleine Menge (ca. 2.5 g) benötigt wird, wird diese Menge auf 0.4% reduziert. Daraus folgt: 0.4% von 58.9332 g Co \Rightarrow 0.2357 g und 0.4% von 195.08 g Pt \Rightarrow 2.34096 g. Diese Mengen wurden in einem Lichtbogenofen zur Schmelze gebracht und ergaben eine Menge von 2.5766 g. Die Probe wurde zur Verifizierung der Zusammensetzung in einem Rasterelektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 20.00 kV mit Energie-dispersiver-Röntgen-Spektroskopie (EDX) untersucht. Dabei wurde an drei verschiedenen Punkten der Probe für 50 Sekunden die Zusammensetzung gemessen. Die Probe wurde hierfür geschnitten und poliert. Die einzelnen Messergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Zusammensetzung beträgt also im Mittelwert 25.51:74.49, was einem Fehler von 2.7 % entspricht.

5.2 Strukturelle Messungen

5.2.1 Größenverteilung der Nanopartikel

Wie bereits in Abschnitt 3.3 erläutert, spielt die Größe, insbesondere die Größenverteilung, der Nanopartikel eine wichtige Rolle für die magnetischen Eigenschaften. Die Größenverteilung für die vorliegenden Nanopartikel wurde von *Shevchenko et al.* [7] ermittelt. Um den Effekt auf die magnetischen Eigenschaften zu verdeutlichen, soll hier ein Vergleich zwischen den Verteilungen der Durchmesser und der Volumina angeführt werden. Es wird eine logarithmische Normalverteilung mit den Parametern d_{mp}

(wahrscheinlichster Durchmesser) und σ (Breite der Verteilung) angewendet, deren Dichtefunktion wie folgt definiert ist:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} e^{-\frac{1}{2\sigma^2} \ln\left(\frac{d}{d_{mp}}\right)^2}. \quad (5.2)$$

Analog für die Volumenverteilung. Die Verteilung der Durchmesser ist in Abb. 5.3 und die der Volumina in Abb. 5.4 aufgetragen. Der wahrscheinlichste Wert für die Durchmesser beträgt 4 nm, festgelegt durch das Maximum der Verteilungsfunktion. Der Mittelwert beträgt 4.04 nm, dieser errechnet sich aus der Beziehung

$$\langle x \rangle = \frac{\int_0^\infty x f(x) dx}{\int_0^\infty f(x) dx}, \quad (5.3)$$

wenn $f(x)$ die durch 5.2 gegebene Dichte der logarithmischen Normal-Verteilung ist. Dabei ist die Stelle $\langle x \rangle$ diejenige, bei der die Fläche unter dem Graphen $f(x)$ in zwei genau gleich große Teile geteilt wird. Die Verteilung der Volumina weist Unterschiede zur derjenigen der Durchmesser auf: 1. Der Unterschied zwischen wahrscheinlichstem und Mittelwert ist erheblich größer ($V_{mp} = 33.5 \text{ nm}^3$; $\langle V \rangle = 37.1 \text{ nm}^3$) und 2. Die Breite der Verteilung ist erheblich größer ($\sigma_V = 0.45 = 3 \cdot \sigma_d$). Für die magnetischen Eigenschaften spielt aber die Verteilung der Volumina die entscheidende Rolle. Der relevante Parameter ist $\langle V \rangle$ und man macht einen Fehler von 9%, wenn man V_{mp} verwendet. Dies wird in Abschnitt 5.3.1.1 von Bedeutung.

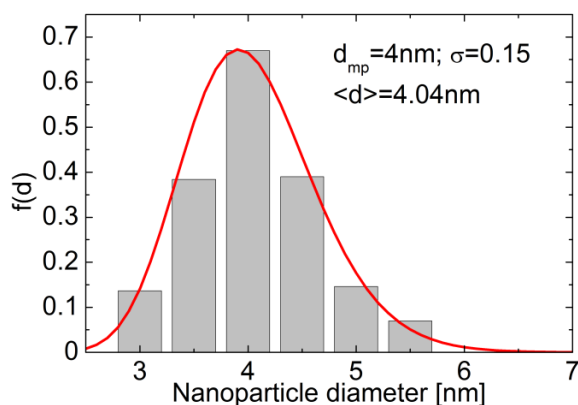


Abbildung 5.3: Logarithmische Normalverteilung der Durchmesser der Nanopartikel. Der wahrscheinlichste Durchmesser beträgt $d_{mp} = 4 \text{ nm}$, der Mittelwert $\langle d \rangle = 4.04 \text{ nm}$.

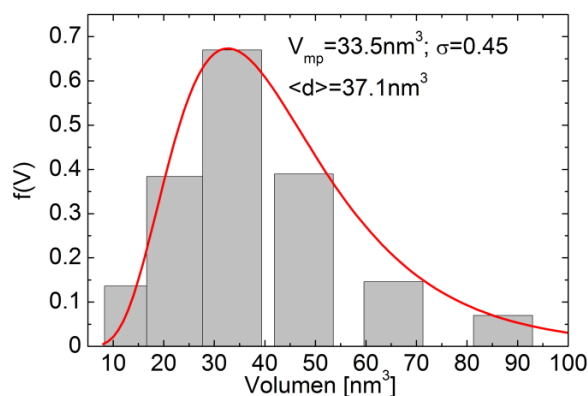


Abbildung 5.4: Logarithmische Normalverteilung der Volumina der Nanopartikel. Das wahrscheinlichste Volumen beträgt $V_{mp} = 33.5 \text{ nm}^3$, der Mittelwert $\langle V \rangle = 37.1 \text{ nm}^3$.

Mit Hilfe der Dichte von CoPt_3 von $\rho = 18.67 \text{ g/cm}^3$ erhält man nun die mittlere Anzahl Atome pro Partikel: $n = 2340$, das entspricht 585 CoPt_3 -Einheiten.

5.2.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Zur Klärung der strukturellen Zusammensetzung der CoPt_3 -Partikel wurden diese mittels TEM untersucht. Hierzu wurden die Partikel mit samt Lösungsmittel auf ein TEM-Gitter gegeben, also ohne das

sie umgebende Polymer untersucht. Die Aufnahmen zeigt Abb. 5.5. Man erkennt die Sphärizität und Einkristallinität des Partikels in Abb. 5.5(a). Das Inset zeigt die Fast-Fourier-Transformation derselben Aufnahme; hier erkennt man die fcc-Struktur des Partikels. Die quantitative Auswertung dieser Aufnahme ergibt eine Gitterkonstante von $a = 0.388 \pm 0.003$ nm. In Abb. 5.5(b) ist ein Beugungsdiagramm eines Ensembles von Nanopartikeln dargestellt, es zeigt die typische Ringstruktur eines fcc-Kristalls. Die Auswertung ergibt hier eine etwas größere Gitterkonstante $a = 0.393 \pm 0.005$ nm mit einem entsprechend größeren Fehlerbalken, der aus der Breite der Beugungsringe herrührt. Die Breite der Ringe ergibt sich aus der Kristallitgröße sowie durch über die Probe inhomogene Verzerrungen im Kristallgitter.

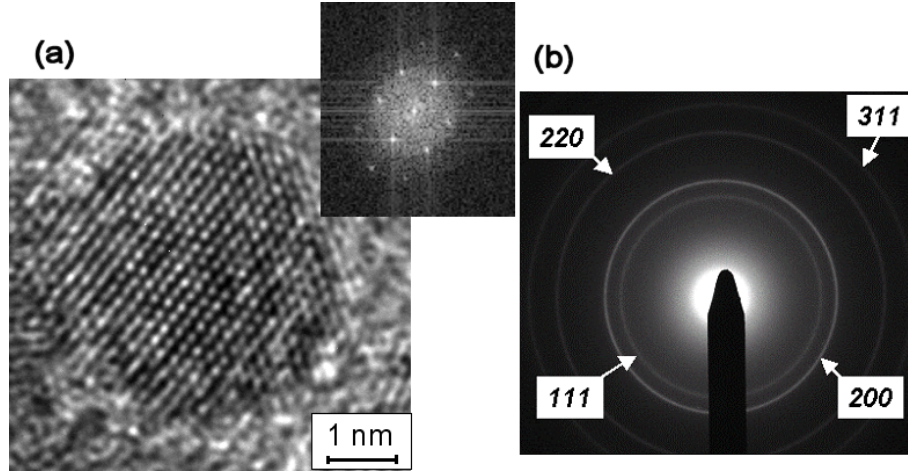


Abbildung 5.5: (a): Hochauflöste Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahme eines CoPt_3 -Nanopartikels. Der Elektronenstrahl verläuft hier parallel zur $[110]$ -Richtung. Man erkennt die Sphärizität und die monokristalline Struktur des Partikels. Inset: Fast-Fourier-Transformation: Man erkennt hier die fcc-Struktur des Partikels. Es ergibt sich eine Gitterkonstante von $a = 0.388 \pm 0.003$ nm ($d_{111} = 0.224 \pm 0.002$ nm). (b): Beugungsdiagramm eines Ensembles von Nanopartikeln. Dabei wurde etwas von der kolloidalen Suspension auf ein TEM-Gitter gegeben und getrocknet. Es bestätigt sich die fcc-Struktur. Die Auswertung ergibt hier eine Gitterkonstante von $a = 0.393 \pm 0.005$ nm

Zur Bestimmung der Netzebenenabstände aus einem Elektronenbeugungsdiagramm wird die Braggsche Beugungsbedingung geschrieben als:

$$Rd_{hkl} = \lambda L \quad \Rightarrow \quad d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (5.4)$$

Hier ist R der Radius des entsprechenden Ringes in der Abbildung, d_{hkl} der Netzebenenabstand der (hkl) -Ebenen, λ die Wellenlänge der Elektronen und L der Abstand zwischen Linse und Probe. λL wird die *Kameralänge* genannt. Die Kameralänge wird mit Hilfe einer Goldprobe als Referenz ermittelt. Hierzu wird ein Volumenkristall aus Gold (bekannte Gitterkonstante) vermessen, ohne die eingestellten Parameter der zuvor vermessenen Probe mit unbekannter Gitterkonstante zu verändern. Damit ist die rechte Seite von Gleichung 5.4 bekannt. Zur Ermittlung der Gitterkonstanten benutzt man die für kubische Kristalle gültige Formel

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \Rightarrow \quad a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5.5)$$

Gitterkonstante (T=300 K)		
Methode	Partikel	Volumenmaterial
HRTEM	0.388 ± 0.003	—
SAED	0.393 ± 0.005	—
XRD	0.389 ± 0.001	0.387 ± 0.001
Literatur [45]	—	0.3853 ± 0.0001

Tabelle 5.2: Vergleich der Gitterkonstanten von Nanopartikeln und Volumenmaterial mit verschiedenen Messmethoden und dem Literaturwert. Nur die Röntgenbeugung eignet sich zur Untersuchung beider Proben. Es zeigt sich, dass die Gitterkonstante der Partikel um ca. 0.5% größer ist als die des Volumenmaterials.

Damit erhält man die Gitterkonstante aus den Radien R der Beugungsringe. Tabelle 5.2.2 fasst die Ergebnisse der Messungen zur Gitterkonstante der drei Proben zusammen.

5.2.3 Röntgenbeugung: Volumenproben - Film - Nanopartikel

In Abb. 5.6 sind drei Röntgenbeugungs-Diffraktogramme dargestellt (Partikel, Film und Volumenmaterial), die mit $\text{Cu-}K_\alpha$ Strahlung ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) erzeugt wurden. Ebenso sind die Stellen eingezeichnet, die sich für reines Kobalt bzw. reines Platin ergäben [46]. Dies verdeutlicht, dass es sich bei den untersuchten Proben tatsächlich um Legierungen handelt und nicht etwa um fcc Co-Cluster in Platin. Aufgetragen ist die Intensität der gebeugten Strahlung in Abhängigkeit vom Winkel 2θ . Die Position der Peaks liefert Informationen über die Gitterebenenabstände gemäß der Braggschen Reflexionsbedingung [47]

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (5.6)$$

d_{hkl} : Abstand zwischen den (hkl)-Ebenen, θ : Beugungswinkel, n : Beugungsordnung, λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung. d_{hkl} lässt sich dann in die Gitterkonstante der Probe umrechnen. Außerdem erhält man aus der Breite der Peaks eine quantitative Aussage über die Kristallitgröße:

$$L = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (5.7)$$

Hier ist L der Durchmesser eines Kristallits und $\Delta(2\theta)$ die Breite des Peaks auf halber Höhe. Man findet 4 nm für die CoPt_3 -Partikel, in Übereinstimmung mit Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Für die Kristallitgröße des Volumenmaterials ergibt sich aus dem Mittelwert von Kristalliten, die in (111)-Richtung orientiert sind, und solchen, die in (200)-Richtung orientiert sind, eine Kristallitgröße von $48.5 \pm 6.5 \text{ nm}$. Es zeigt sich, dass die Gitterkonstante der CoPt_3 -Partikel ($a = 0.389 \pm 0.003 \text{ nm}$) um 0.5% größer ist, als die des Volumenmaterials ($a = 0.387 \pm 0.003$) [45]. Der 40 nm-Film hat die gleiche Gitterkonstante wie das Volumenmaterial und eine Kristallitgröße von rund $95 \pm 6.5 \text{ nm}$. Am Verhältnis von (111)-Peak zum (200)-Peak des Films, das im Vergleich zu dem des Volumenmaterials größer ist, erkennt man, dass der Film bevorzugt mit einer (111)-Textur gewachsen ist. Ebenso haben

Volumenmaterial	1:0.62
Film	1:0.22
Partikel	1:0.44

Tabelle 5.3: Verhältnis der Intensitäten von (111)- zu (200)-Peaks von Volumenmaterial, Film und Nanopartikel im Röntgendiffraktogramm

die Partikel preferentiell eine (111)-Textur. Das Verhältnis von (111)-Peak zu (200)-Peak der drei Proben ist in Tabelle 5.3 aufgeführt.

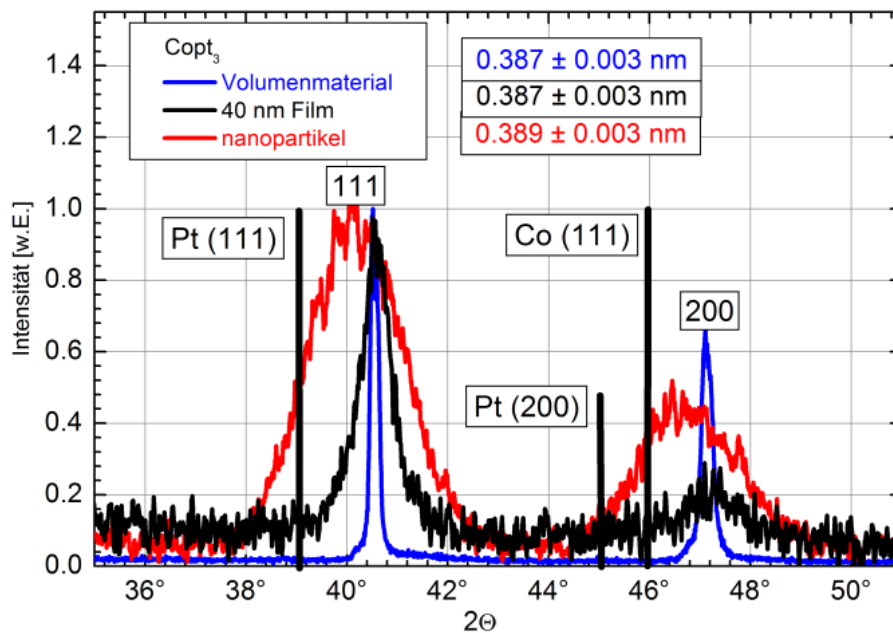


Abbildung 5.6: Röntgendiffraktogramme von Volumenmaterial (blau), Film (schwarz) und Nanopartikeln (rot) mit $Cu-K_{\alpha}$ Strahlung. Man erhält eine Gitterkonstante für die Volumenproben und den 40 nm-Film von 0.387 ± 0.003 nm und für die Partikel 0.389 ± 0.003 nm, was einer Gitteraufweitung von 0.5 % entspricht. Für die Kristallitgröße erhält man 55 nm (111-Reflex) bzw. 42 nm (200-Reflex) für das Volumenmaterial, 4 nm für die Partikel, was deren Durchmesser entspricht, sowie 95 nm für den 40 nm Film. Der Film weist zudem eine (111)-Textur auf, was am Verhältnis der beiden Peaks im Vergleich zu dem des Volumenmaterials zu sehen ist. Des Weiteren sind die Winkel eingezeichnet, die sich für reines Kobalt, bzw. reines Platin ergäben.

5.3 Magnetismus

5.3.1 CoPt₃-Partikel in Polymer

5.3.1.1 Blocking-Temperatur und effektive magnetische Anisotropieenergiedichte

Aus Abbildung 3.1 liest man für die chemisch ungeordnete Phase von CoPt₃-Volumenmaterial eine Curie-Temperatur von $T_C = 450$ K ab. Bei chemisch geordnetem Material ist die Curie-Temperatur $T_C = 310$ K. Die Blocking-Temperatur beträgt $T_B = 12$ K. Diese erhält man aus dem Maximum der Zero-Field-Cooled-Kurve (ZFC) Abb. 5.9. Um aus Zero-Field-Cooled-Kurven die effektive Anisotropiekonstante (K_{eff}) ermitteln zu können, werden die Daten mit einer Funktion gefittet, die die Anzahl der Partikel und K_{eff} als Fitparameter enthält und der Tatsache Rechnung trägt, dass vor allem im Bereich um die Blocking-Temperatur einige Partikel sich im geblockten Zustand befinden, die anderen bereits superparamagnetisches Verhalten zeigen [48].

$$M(T) = N \left(\frac{M_S(T)B}{3k_B T} \int_0^{v_{krit}} v^2 f(v) dv + \frac{M_S(T)B}{3K_{eff}} \int_{v_{krit}}^{\infty} v f(v) dv \right) + \frac{C}{T} \cdot B \quad (5.8)$$

N : die Anzahl der Partikel und K_{eff} , die effektive Anisotropiekonstante, sind Fitparameter. $M_S(T)$ ist die (temperaturabhängige) Magnetisierung der Probe, T ist die Temperatur, B ist das zur Messung angelegte Magnetfeld (0.005 T), v das Volumen der Teilchen, über das integriert wird, und $f(v)$ die (Volumen-)Größenverteilung der Partikel (vgl. Gleichung 5.2). $\frac{C}{T} \cdot B$ berücksichtigt paramagnetische Beiträge in der Messung. v_{krit} ist das kritische Volumen, das darüber entscheidet, ob ein Partikel bei einer bestimmten Temperatur superparamagnetisch oder geblockt ist. Aus diesem Grenzvolumen leitet sich die Blocking-Temperatur ab:

$$v_{krit} = \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \frac{k_B T_B}{K_{eff}} \quad (5.9)$$

(vgl. Abschnitt 3.3, Gleichung 3.19). Innerhalb der Klammer auf der rechten Seite der Gleichung 5.8 befinden sich zwei Terme. Der erste davon berücksichtigt solche Partikel, die sich im superparamagnetischen Zustand befinden, bei diesen überwiegt die thermische Energie $3k_B T$. Der zweite Term berücksichtigt die geblockten Partikel, hier ist die thermische Energie durch die effektive Anisotropiekonstante K_{eff} ersetzt. Innerhalb des Integrals steht noch die Verteilungsfunktion, die die Größenverteilung der Partikel wiedergibt. Hier aber mit einer vergrößerten Varianz ($\sigma = 0.67$) im Vergleich zur Verteilung, die mit TEM-Aufnahmen ermittelt wurde. Dies lässt sich mit den verschiedenen Messmethoden erklären: Bei der Auswertung der TEM-Aufnahmen ermittelt man die geometrische Größenverteilung, welche die Verteilung der Volumina der Partikel widerspiegelt. Bei dem Fit, der auf die ZFC-Kurven angewendet wird, wird dieses σ um gut 30% größer, da die Partikel aufgrund von Abweichungen von der Kugelform sowie wegen Oberflächeneffekten magnetisch gesehen eine größere Verteilung aufweisen können. Die Varianz kann hier als Fitparameter für die ZFC-Kurve benutzt werden. Um dieses Integral auf die gemessenen Daten anwenden zu können muss noch die temperaturabhängige Magnetisierung bekannt sein, da diese sich im Bereich von 0 - 150 K schon deutlich ändert, wurden $M(T)$ -Kurven mit hohen Feldstärken (5 T) gemessen, um die Magnetisierung der Proben im magnetisch gesättigten Zustand zu

ermitteln. Diesen $M(T)$ -Kurven wurde das Blochsche $T^{3/2}$ -Gesetz angepasst [49]:

$$M(T) = M(0) \left(1 - BT^b\right) \quad (5.10)$$

b heißt Bloch-Exponent und hat den Wert $3/2$ [50,51], B ist der Bloch-Koeffizient und dient als Fit-Parameter. Für das Volumenmaterial ergibt sich (vgl. Abb. 5.7)

$$M(T) = M(0) \cdot (1 - 2.4 \cdot 10^{-5} T^{3/2}) \quad (5.11)$$

mit $M(0) = 420 \cdot 10^3$ A/m. In Abb. 5.8 ist der gleiche Zusammenhang für die in PLMA gelösten Partikel (0.08-vol%) gezeigt, wobei hier der paramagnetische Anteil des Polymers bereits abgezogen wurde. Für die Partikel ergibt sich für das Blochsche $T^{3/2}$ -Gesetz

$$\mu(T) = \mu(0) \cdot (1 - 0.6 \cdot 10^{-4} T^{3/2}) \quad (5.12)$$

mit $\mu(0) = 7.98 \cdot 10^{-4}$ Am². Die Magnetisierung der Partikel ist als magnetisches Moment angegeben, da das Gesamtvolumen aller Partikel in der Probe nicht exakt angebbbar ist. Auf den Bloch-Koeffizienten hat dies allerdings keinen Einfluss. Der um den Faktor 2.5 vergrößerte Bloch-Koeffizient der Partikel im Vergleich zum Volumenmaterial wurde bereits von *Wiekhorst et al.* gefunden [4]. Der Effekt wurde auch schon an Eisen-Nanokristallen von *Zhang et al.* [52] und *Xiao et al.* [53] gefunden. Die nun bekannte

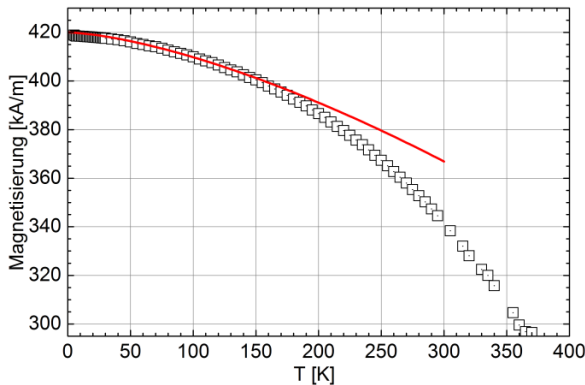


Abbildung 5.7: $M(T)$ -Kurve des CoPt_3 -Volumenmaterials gemessen in einem Feld von 2 T (magnetisch gesättigt). Extrapolation mit Hilfe der mean-field-Theorie (hier nicht gezeigt), ergibt sich eine Curie-Temperatur von $T_C = 450 \pm 20$ K.

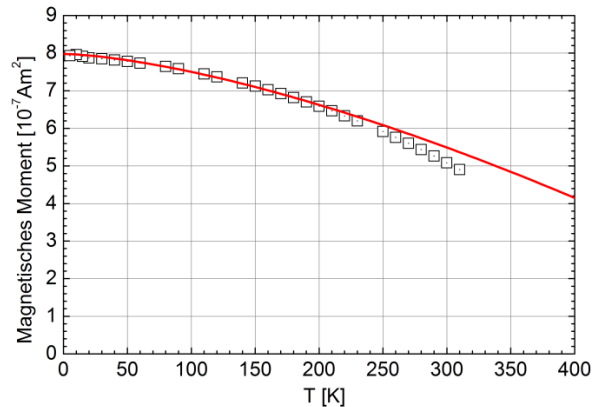
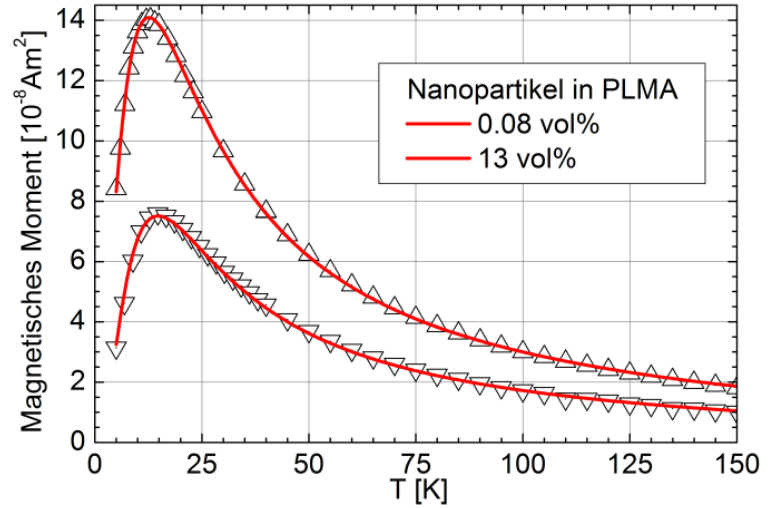


Abbildung 5.8: $M(T)$ -Kurve der CoPt_3 -Nanopartikel gemessen in einem Feld von 5 T. Extrapoliert man die Kurve mit Hilfe der mean-field-Theorie (hier nicht gezeigt), so erhält man eine Curie-Temperatur von $T_C = 473 \pm 20$ K. der Fehlerbalken ergibt sich aufgrund des großen Messfeldes.

temperaturabhängige Magnetisierung (bis 150 K) kann jetzt in das Integral der Gleichung 5.8 eingefügt und auf die ZFC-Kurven angewendet werden. Dabei zeigt sich, dass für die Probe mit sehr großen Partikelabständen (0.08-vol%), für die die Annahme gemacht wird, dass die Partikel nicht wechselwirken, die

Abbildung 5.9: ZFC - Kurve der Partikel. Die durchgezogene Linie ist ein Fit gemäß Gleichung 5.8



	0.08-vol%	13-vol%
$K_{eff} [J/m^3]$	$6.1 \pm 0.5 \cdot 10^4$	$7.25 \pm 0.7 \cdot 10^4$

Tabelle 5.4: K_{eff} für die im Polymer gelösten Partikel mit verschiedenen Konzentrationen. Aufgrund der höheren Konzentration der 13 -vol%-Probe und der damit einhergehenden dipolaren Wechselwirkung, ergibt sich für diese Probe ein höherer Wert.

effektive Anisotropie etwas kleiner ist als für das schwach wechselwirkende Partikelsystem (13-vol%). Die Zahlenwerte sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. In Abschnitt 3.3 wurde bereits erwähnt, dass es für Nanopartikel ein kritisches Volumen gibt, das (bei einer bestimmten Temperatur) bestimmt, ob ein Partikel thermisch fluktuiert oder magnetisch geblockt ist. Unterhalb des kritischen Volumens ist der Magnetisierungsvektor thermisch instabil und führt räumliche Fluktuationen aus. Oberhalb des kritischen Volumens erscheint die Magnetisierung geblockt, das heißt es kommt die uniaxiale Anisotropie zum Tragen. Aufgrund der Größenverteilung der Partikel tritt immer auch eine Verteilung von Blocking-Temperaturen auf. Um dieses kritische Volumen abzuschätzen, kann man die effektive Anisotropie mittels der temperaturabhängigen Koerzitivfeldstärke unterhalb der Blocking-Temperatur benutzen. Hierfür gilt:

$$H_C(0) \approx \frac{K_{eff}(0)}{M_S(0)} \quad (5.13)$$

$H_C(0)$ erhält man durch einen Fit der Koerzitivfeldstärke über der Temperatur mit der Funktion

$$H_C(T) = H_C(0) \left[1 - \left(\frac{k_B T \ln(\tau/\tau_0)}{K_{eff} V} \right)^{1/m} \right] \quad (5.14)$$

τ , τ_0 ist das Zeitfenster der Messmethode (hier 100s) respektive die typische Schaltzeit des magnetischen Moments des Partikels (hier 10^{-9} s). Daraus folgt $\ln(\tau/\tau_0) \approx 25$. $H_C(0)$ ist die Koerzitivfeldstärke bei $T = 0$ und es wird $m = 3/2$ gesetzt für Partikelsysteme mit räumlich verteilten Anisotropieachsen. Abb. 5.11 ist zu entnehmen, dass die Daten nun mit Hilfe der Gleichung 5.14 gefittet werden, wobei $H_C(0)$ und der Ausdruck $a = \frac{k_B \ln(\tau/\tau_0)}{K_{eff} V}$ als Fitparameter benutzt werden. Es ergibt sich $H_C(0) = 211$ mT und

$a = 1/9.23 \text{ 1/K}$. Daraus folgt das kritische Volumen:

$$a = \frac{k_B \ln(\tau/\tau_0)}{K_{eff} V} = 1/9.23 \Rightarrow V = 36 \text{ nm}^3 \quad (5.15)$$

Dies entspricht etwa dem mittleren Volumen der Partikel gemäß Abb. 5.4. Daraus erhält man eine Blocking-Temperatur von rund 10 K, was in guter Übereinstimmung mit dem Maximum der ZFC-Kurve (Abb. 5.9) ist.

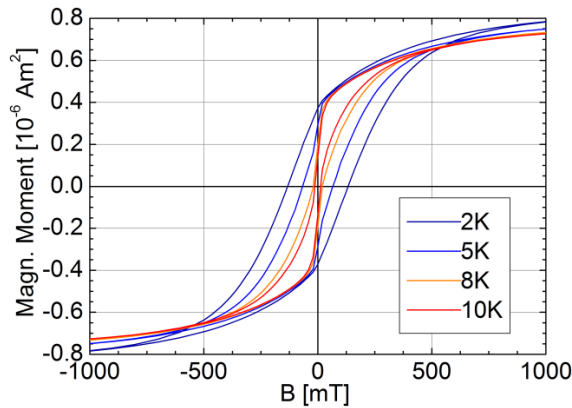


Abbildung 5.10: Hysteresekurven der Partikel unterhalb der Blocking-Temperatur $T_B = 12 \text{ K}$.

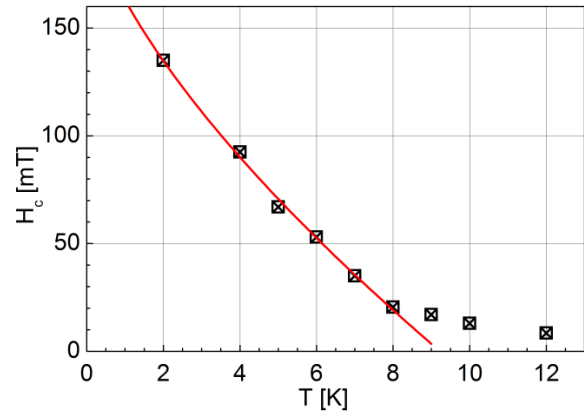


Abbildung 5.11: Koerzitivfeldstärke aus Abb. 5.10 über der Temperatur. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit $H_C(T) = 211 \text{ mT} \cdot (1 - T/9.23 \text{ K})^{\frac{2}{3}}$ (Gleichung 5.14)

5.3.1.2 Der g-Faktor und die Gilbert-Dämpfung

Zur Bestimmung des g-Faktors sowie der Dämpfung sind frequenzabhängige FMR-Messungen unerlässlich. Aus Gleichung $h\nu = g\mu_B B_{res}$ geht hervor, dass das Resonanzfeld B_{res} proportional zur Mikrowellenfrequenz ν ist. Der g-Faktor ist die Proportionalitätskonstante. In dieser Arbeit standen insgesamt sieben Frequenzen zur Verfügung (siehe Abb. 5.12), so dass eine sichere Bestimmung des g-Faktors möglich wurde. Die frequenzabhängigen Messungen der ferromagnetischen Resonanz wurden mit der Ableitung einer Lorentzfunktion gefittet (vgl. Abschnitt A.1.1 Gleichung A.5). Die so ermittelten Resonanzfelder werden gegen die Frequenz aufgetragen. Der entsprechende Graph ist in Abb. 5.13 dargestellt. Mit Hilfe der nach $B_{res}(\nu)$ umgestellten Resonanzformel, Gleichung 3.27, wird der g-Faktor ermittelt. Zum Vergleich ist die Gerade mit $g = 2.0023$ eingezeichnet, welche die Resonanzbedingung für einen reinen Paramagneten darstellt. Es wird deutlich, dass die beiden Geraden bei niedrigen Frequenzen kaum zu unterscheiden sind, daher sind Messungen bei hohen Frequenzen unerlässlich. Dass die Werte allesamt auf einer Geraden liegen, ist ein Hinweis darauf, dass die einzelnen Partikel in der Probe wechselwirkungsfrei sind (vgl. 5.3.1.5).

Für den Dämpfungsparameter α gilt ebenfalls ein proportionaler Zusammenhang. Hier ist die Linienbreite proportional zur Mikrowellenfrequenz, das heißt die Dämpfung ist Gilbert-artig (vgl. Abschnitt

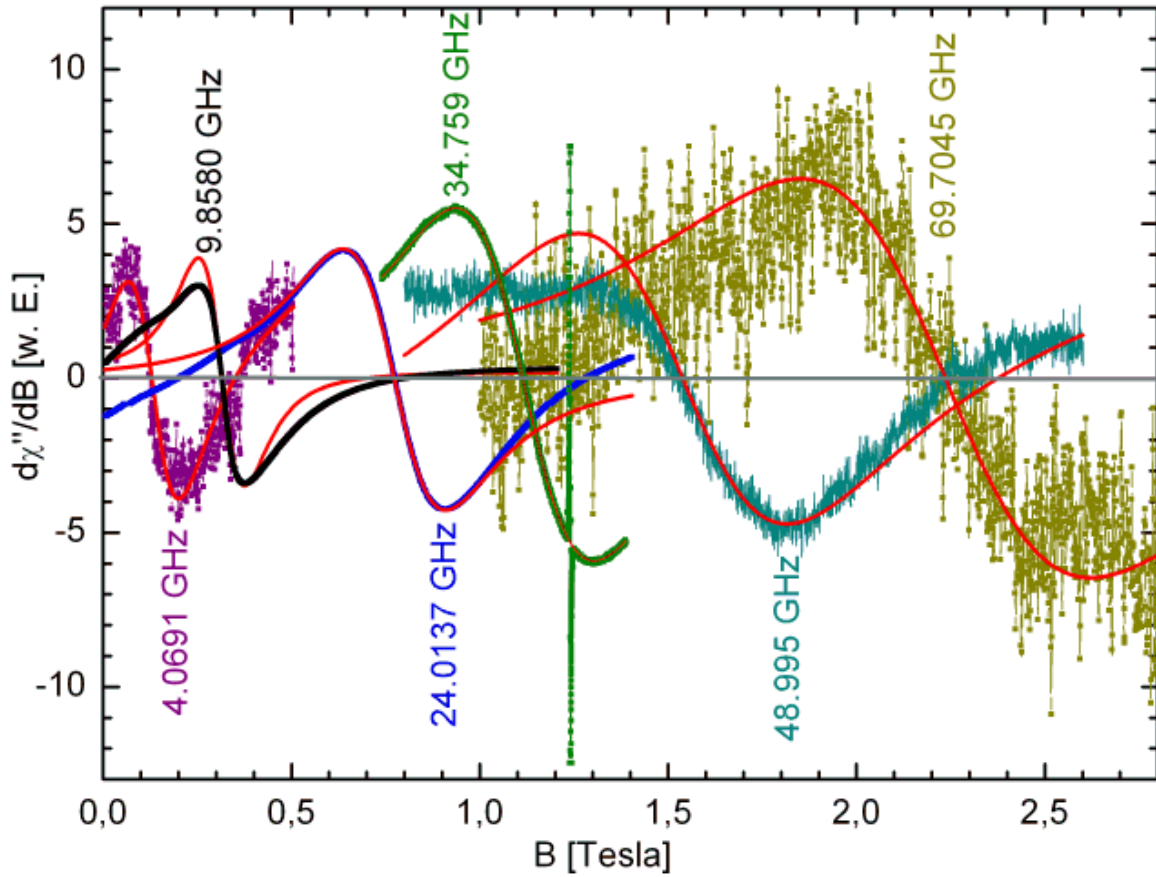


Abbildung 5.12: Ferromagnetische-Resonanz-Spektren von in Polymer gelösten Nanopartikeln ($\varnothing=4$ nm) bei 7 verschiedenen Frequenzen von 4 - 70 GHz. Die roten Linien sind Fits mit der Ableitung einer Lorentzfunktion (vgl. A.1.1).

3.4.4, Gleichung 3.43). Aus der Steigung einer solchen gefitteten Geraden erhält man direkt einen quantitativen Wert für die Dämpfung (Abschnitt 5.3.4). Zu beachten ist hier der inhomogene Anteil in der Linienbreite, der sich als konstanter Term bemerkbar macht:

$$\Delta B_{pp} = \alpha \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\omega}{\gamma} + \Delta B_{inhom} \quad (5.16)$$

Die Frequenz ist hier in rad/s aufgetragen ($\omega = 2\pi\nu$). Der Dämpfungsparameter α ist einheitenfrei. Für die Partikel beträgt dieser $\alpha = 0.27$. Ist die Magnetisierung M der Probe bekannt, so erhält man die Gilbert-Dämpfungskonstante. Da die genaue Anzahl der Partikel in der Probe nicht bekannt ist, lässt sich die Gilbert-Dämpfungskonstante höchstens mit unakzeptabel hohem Fehlerbalken bestimmen, so dass in dieser Arbeit durchgängig der Dämpfungsparameter α benutzt wird. Der inhomogene Anteil in der Linienbreite wird zu $\Delta B_{inhom} = 41$ mT bestimmt. Ein Vergleich der Dämpfungsparameter von Nanopartikeln, Filmen und Volumenmaterial, sowie eine Diskussion der absoluten Werte findet sich in Abschnitt 5.3.4.

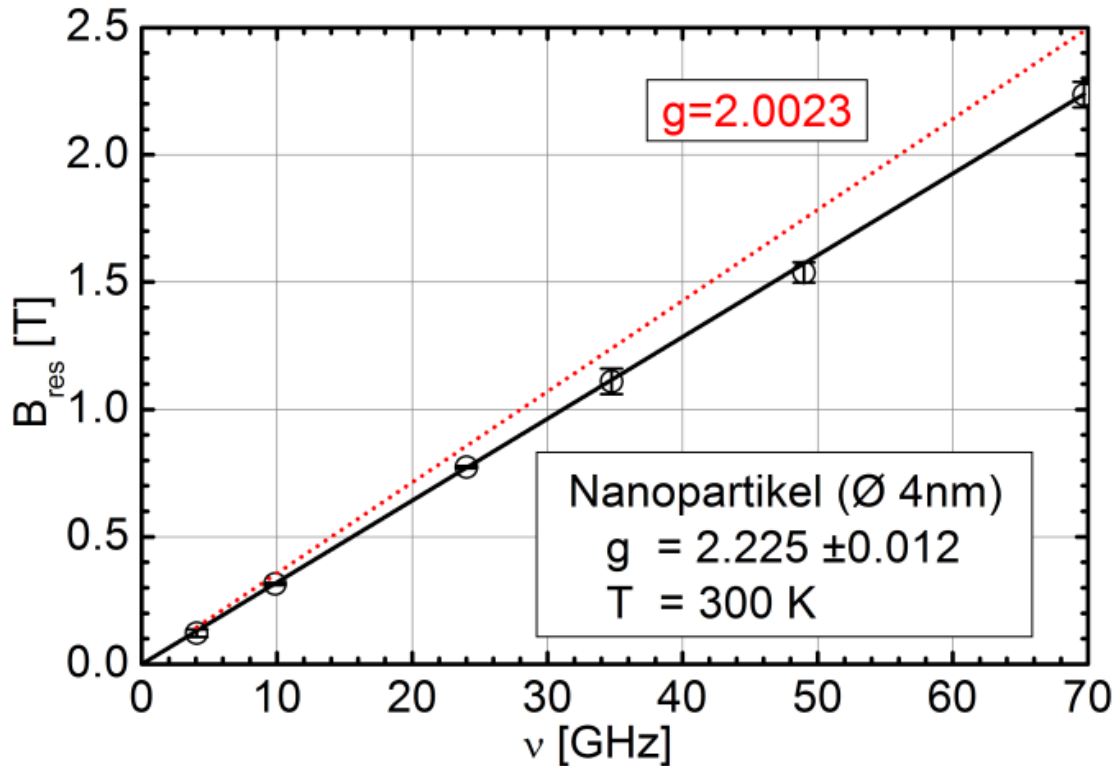


Abbildung 5.13: Trägt man das Resonanzfeld in Abhängigkeit von der Frequenz auf, so erhält man gemäß der Resonanzformel $h\nu = g\mu_B B_{res}$ aus der Steigung der Geraden den g-Faktor. Zum Vergleich ist die Gerade mit dem g-Faktor $g = 2.0023$ eingezeichnet, welche den isotropen Wert darstellt.

5.3.1.3 Ermittlung der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Partikeln mittels magnetischer Resonanz

An den Partikeln wurden winkelabhängige Messungen des Resonanzfeldes durchgeführt. Wenn das externe Feld parallel zur schweren Richtung der magnetischen Anisotropie angelegt wird, ergeben sich höhere Resonanzfelder B_{res} . Liegt das externe Feld parallel zur leichten Richtung der magnetischen Anisotropie, verschiebt sich das gemessene Resonanzfeld zu kleineren Werten. Durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann ein zusätzliches internes Feld beobachtet werden, zum Beispiel wenn die Partikel auf einem Substrat aufgebracht wurden [54]. Da nun die in der Polymermatrix gelösten Partikel 1. gemäß der hohen Verdünnung im Polymer sehr große Abstände haben (ca. das 3fache ihres Durchmessers), sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vernachlässigbar. 2. Durch die zufällig verteilten uniaxialen Achsen der magnetischen Anisotropieenergiedichte, ist makroskopisch keine leichte oder schwere Richtung zu beobachten. Dies hat zur Folge, dass keine Winkelabhängigkeit im Resonanzfeld der Nanopartikelproben auftritt. Bei einer Messung des FMR-Signals an den im Polymer gelösten Partikeln zeigt sich tatsächlich, dass das Resonanzfeld um lediglich 0.8 mT schwankt (0.3036 - 0.3044 T), wenn man eine Winkelabhängigkeit von $0^\circ - 180^\circ$ aufträgt. Der Mittelwert liegt dann bei 0.30395 T. Bei einem Fehler von 0.5 mT liegt der Mittelwert stets innerhalb der Fehlerbalken (vgl. Abb. 5.15). Die Effekte, die durch

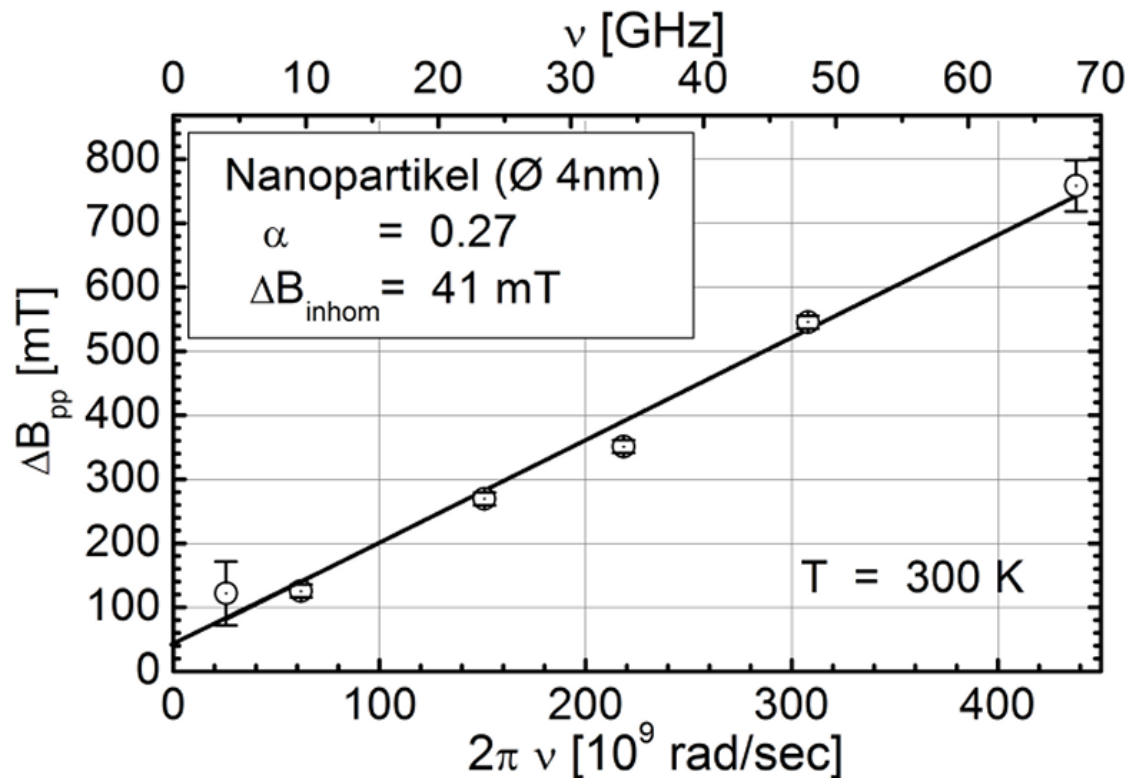
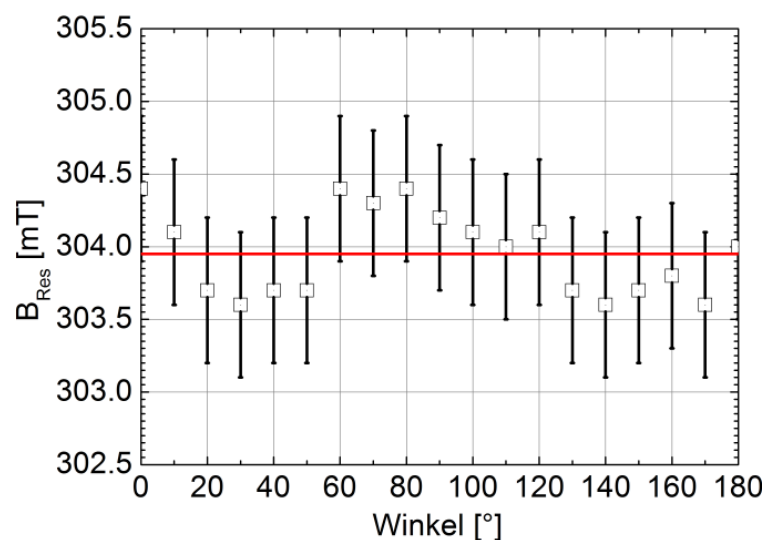


Abbildung 5.14: Linienbreite in Abhängigkeit von der Frequenz für CoPt_3 -Partikel. Aus der Steigung der gefitteten Geraden ergibt sich unmittelbar der Wert für den Dämpfungsparameter α (siehe Text).

Abbildung 5.15: Winkelabhängigkeit des Resonanzsignals im X-Band der im Polymer gelösten Partikel bei Raumtemperatur. Der Mittelwert (rote Linie) liegt bei 0.30395 T. Die Fehlerbalken betragen ± 0.0005 T. Inset: Geometrie der Messanordnung. Die Probe (das Polymerstück) hat die (ungefähre) Form eines Zylinders ($\varnothing \approx 1\text{mm}$, $h \approx 2\text{mm}$).



die Verteilung der Anisotropieachsen in den Nanopartikelproben entstehen, werden im Abschnitt 5.3.1.6 diskutiert.

5.3.1.4 K_{eff} mittels temperaturabhängiger ferromagnetischer Resonanz

Da die Partikel ungeordnet im Polymer vorliegen, das heißt die als uniaxial angenommenen Anisotropieachsen sind räumlich gleichverteilt, kann ein einfaches Modell zur Bestimmung der Anisotropiekonstanten K_2 aus dem über die Winkel gemittelten Resonanzfeld \bar{B}_{res} verwendet werden. Abb. 5.16 zeigt schematisch ein Partikel, dessen Anisotropiefeld (B_A) entlang der z-Achse liegt, eingezeichnet sind außerdem die Richtung des angelegten Feldes (B_{res}) und die daraus resultierende Richtung der Magnetisierung M des Partikels sowie die entsprechenden Winkel Θ und Θ_B bezüglich der Anisotropieachse.

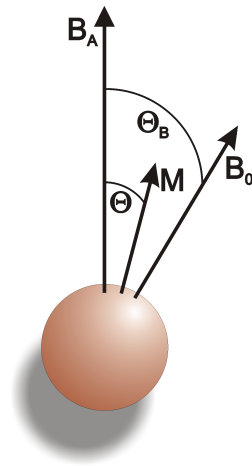


Abbildung 5.16: Definition der Winkel der Magnetisierung und der uniaxialen Anisotropieachse in einem Partikel.

Mit der Resonanzbedingung für eine ferromagnetische Kugel

$$\begin{aligned}\omega &= \gamma \cdot B_{\text{eff}} \\ &= \gamma \cdot [(B_{\text{res}} \cos(\Theta - \Theta_B) + B_A \cos 2\Theta) \cdot (B_{\text{res}} \cos(\Theta - \Theta_B) + B_A \cos^2 \Theta)]^{1/2} \quad (5.17)\end{aligned}$$

erhält man einen analytischen Ausdruck, wenn man alle Resonanzfelder in der Gleichgewichtsposition $\Theta = \Theta_{B_{\text{res}}}(B_{\text{res}}, \Theta_B)$ über Θ_B mittelt [55,56]. Der Vergleich mit Gleichung 3.36 zeigt, dass es sich um den gleichen funktionalen Zusammenhang handelt wie dem für die polare Winkelabhängigkeit von Filmen, mit dem Unterschied, dass $K_{2\parallel} = 0$ ist und die effektive Magnetisierung nur die intrinsische Anisotropie enthält, da eine ferromagnetische Kugel keine Formanisotropie aufweist, wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wurde.

In Abb. 5.17 sind beispielhaft die winkelabhängigen Resonanzfelder aufgetragen. Diese wurden mit der Software von A. Anisimov [30] mit den Parametern $f = 9$ GHz, $g = 2$ und einem $B_A = 500$ mT berechnet. Jeder einzelne Punkt in diesem Graphen repräsentiert somit das Resonanzfeld eines Partikels mit einem entsprechenden Winkel zwischen angelegtem Feld und seiner uniaxialen Anisotropieachse. Der anisotropiefreie Fall ω/γ ist eingezeichnet und beträgt $B_{\text{res}} = 292$ mT. Unter Einfluss der magnetischen Anisotropie ergibt sich das mittlere Resonanzfeld: $\bar{B}_{\text{res}} = 258$ mT. Diese Abweichung wird umso größer, je größer das Anisotropiefeld ist. In der Arbeit von F. Wiekhorst [4] wird nun dieses mittlere Resonanzfeld zur Berechnung des Anisotropiefeldes herangezogen.

$$B_{\text{res}} = \frac{\omega}{\gamma} \left[1 - \left(\frac{\gamma B_A}{\omega} \right)^a \right]^b \quad (5.18)$$

mit den Exponenten $a = 2$ und $b = 0.36$. *Antoniak et al.* [8] fanden mittels oben beschriebener Methode andere Exponenten: $a = 1.25$ und $b = 0.44$, die eine bessere Übereinstimmung zwischen Fit und Daten lieferten. Diese werden auch bei den vorliegenden Daten benutzt. B_A ist das Anisotropiefeld, das nun in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen wird um den funktionalen Zusammenhang zwischen der Anisotropie und der Temperatur darzustellen.

In Abb. 5.18 sind zunächst die Resonanzfelder der Nanopartikel gegen die Temperatur aufgetragen, der Temperaturbereich beträgt 50 - 360 K, wobei die obere Grenze technisch bedingt ist. Unterhalb von 50 K werden die Spektren sehr breit und flach, so dass eine sichere Bestimmung der Resonanzfelder nicht möglich ist. Man erkennt aber deutlich die Verschiebung des Resonanzfeldes zu kleineren Werten mit fallender Temperatur und damit den steigenden Einfluss der magnetischen Anisotropie. In Abb. 5.19 sind diese Resonanzfelder mit Hilfe von Gleichung 5.18 mit den oben angegebenen Exponenten umgerechnet. Auf der linken Achse ist das Anisotropiefeld pro Partikel in mT eingezeichnet, auf der rechten Achse die Anisotropiekonstante K_2 in Einheiten von J/m^3 . Die Umrechnung erfolgt mit $B_A = 2E_A/\mu_P$, wobei μ_P das magnetische Moment pro Partikel ist, das mit den Werten aus Tabelle 5.5 und der Anzahl der Atome pro Partikel berechnet wurde: $\mu_P = 1658\mu_B$.

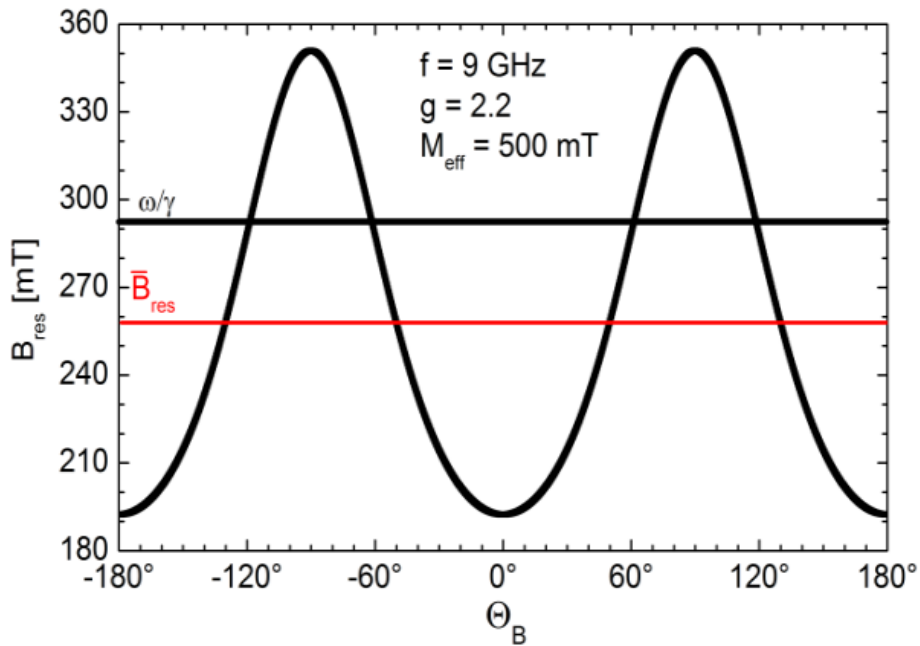


Abbildung 5.17: Resonanzfeld über dem Winkel zwischen angelegtem Feld und Anisotropieachse. Außerdem eingezeichnet ist der isotrope Wert ω/γ sowie der Mittelwert über alle Resonanzfelder \bar{B}_{res}

Die Werte auf der rechten Achse in Abb. 5.19 zeigen eine Änderung von K_2 von $0 \text{ J}/\text{m}^3$ bei Raumtemperatur bis rund $3 \cdot 10^4 \text{ J}/\text{m}^3$ bei 50 K, was einer Änderung über drei Größenordnungen entspricht. Extrapoliert man diese Funktionswerte mit Hilfe einer rationalen Funktion $y = c + \frac{b}{x+a}$, erhält man an der Stelle $x = 2$ einen Wert von $y = 7.5 \cdot 10^4$, das heißt eine magnetische Anisotropie von $7.5 \cdot 10^4 \text{ J}/\text{m}^3$ bei 2 K, was etwa den Werten entspricht, die im Abschnitt 5.3.1.1 mittels temperaturabhängiger SQUID-

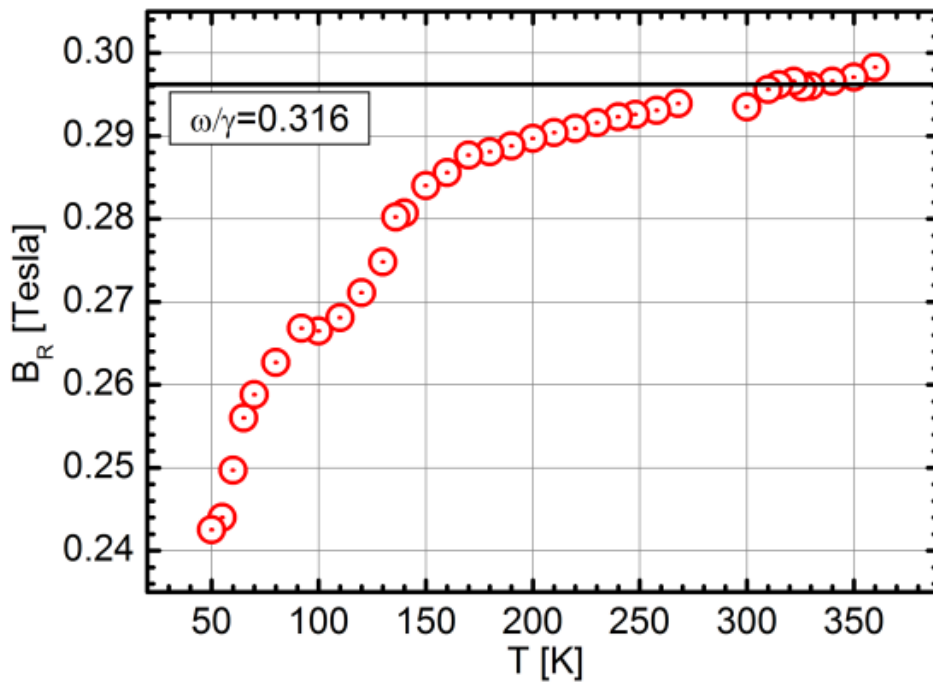


Abbildung 5.18: Resonanzfeld der CoPt₃-Nanopartikelprobe in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen im X-Band ($\nu = 9.8\text{GHz}$). Die Anisotropieenergie gewinnt mit sinkender Temperatur an Einfluss.

Magnetometrie bestimmt werden (Tabelle 5.4). Wie in Abschnitt 5.3.1.6 gezeigt wird, führt die Mittelung der Resonanzfelder über die Gleichgewichtswinkel der Magnetisierung zu Fehlern. Da die in verschiedenen Richtungen orientierten Partikel verschiedene Intensitäten und Resonanzfelder liefern. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass die Anisotropiefelder, die mit der Methode von *Wiekhorst* bestimmt werden, zu klein sind.

5.3.1.5 Dipol-Dipol- versus Austauschwechselwirkung mit der „ δm -Methode“

Zur Quantifizierung und Unterscheidung von dipolaren und Austausch-Wechselwirkungen in granularen magnetischen Filmen zur Datenspeicherung wird die so genannte „ δm -Methode“ angewendet [57]. Diese Methode eignet sich natürlich ebenso zur Bestimmung der Wechselwirkungen in Partikelsystemen. Die Probe wird zunächst in einen entmagnetisierten Zustand gebracht, um dann ein im Vergleich zum sättigenden Feld kleines Feld anzulegen, dieses wieder abzuschalten und dann die Remanenz zu messen. Diese Messung wird dann mit sukzessiv größeren Feldern wiederholt bis die Sättigung erreicht ist. Die einzelnen Messwerte der Remanenz werden dann gegen die entsprechend angelegten Felder aufgetragen und man erhält auf diese Weise die so genannte isotherme remanente Magnetisierungskurve $M_{IRM}(B)$. Die DC-Demagnetisierungskurve $M_{DCD}(B)$ erhält man, indem man ausgehend vom in einem positiven Feld gesättigten Zustand der Probe ausgeht, sukzessiv größer werdende negative Fel-

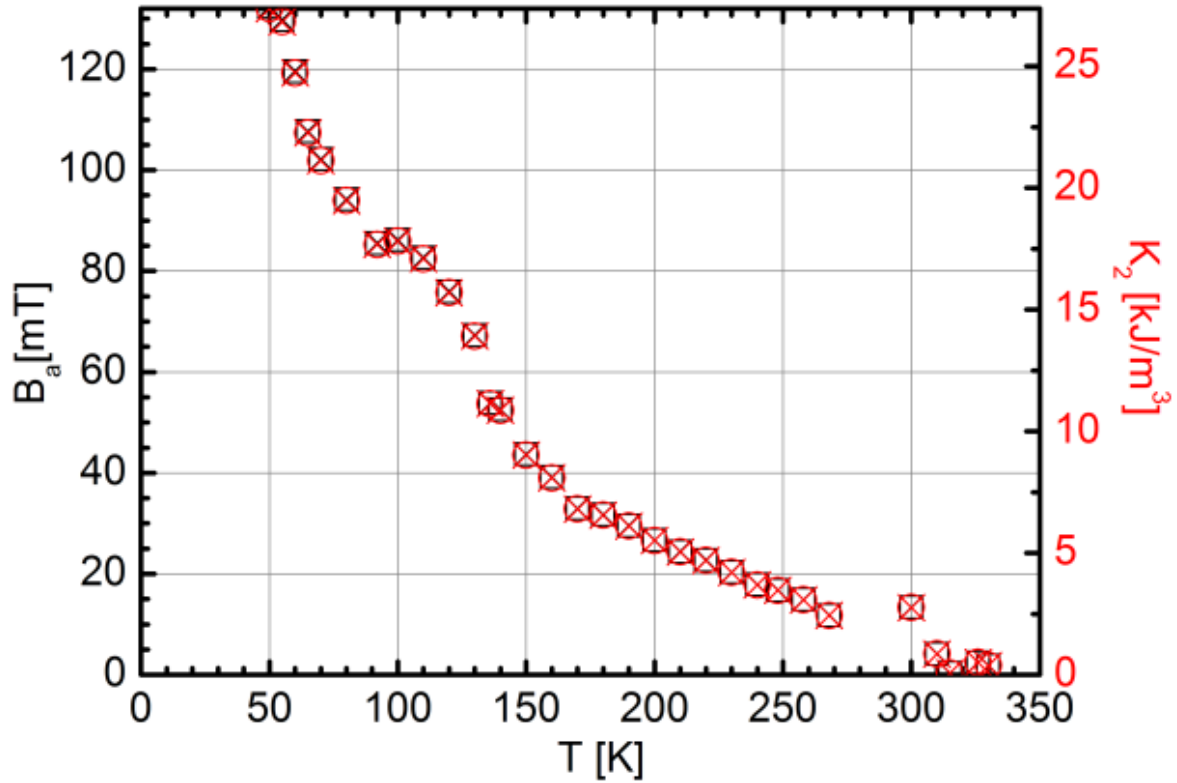


Abbildung 5.19: Anisotropiefeld pro Partikel (linke Achse) und Anisotropiekonstante K_2 in J/m^3 (rechte Achse) unter Benutzung der durch Antoniak et al. ermittelten Exponenten.

der anlegt und jeweils im Nullfeld die Remanenz der Probe misst. Beide Kurven werden also mit der gleichen Methode ermittelt, mit dem Unterschied, dass die Probe sich jeweils in einem anderen magnetischen Anfangszustand befindet, und werden auf die remanente Sättigungsmagnetisierung normiert: $M_{IRM,DCD}/M_R = m_{IRM,DCD}$. Beide Größen sind durch die so genannte Stoner-Wohlfarth-Beziehung verknüpft [58]:

$$m_{DCD}(B) = 1 - 2m_{IRM}(B) \quad (5.19)$$

Kelly et al. [59] wandten diese Methode an Kobalt-Phosphor-Filmen an. Eine Abweichung vom Verhalten gemäß Gleichung 5.19 sagte O. Henkel [60] für Systeme voraus, deren granulare oder partikuläre Einheiten untereinander wechselwirken:

$$\delta m(B) = m_{DCD}(B) - 1 + 2m_{IRM}(B) \quad (5.20)$$

δm nimmt positive Werte an, wenn zwischen den Partikeln oder den granularen Einheiten magnetisierende Wechselwirkungen, wie etwa die Austauschwechselwirkung, existieren. Negative Werte hingegen ergeben sich bei entmagnetisierenden Wechselwirkungen, wie etwa die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. In Abb. 5.20 ist dargestellt, dass zum Beispiel dipolare Kräfte sowohl magnetisierend als auch entmagnetisierend wirken können. Abb. 5.21 zeigt die δm -Kurve sowie die m_{IRM} - und m_{DCD} -Kurve für die CoPt_3 -Partikel in Polymer. Es zeigt sich eine verschwindend geringe Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Der leicht negative Anteil bei kleinen Feldern rührt daher, dass die Messung nur einmal mit positiver Feldrichtung durchgeführt wurde. Eine zweite Messung, in negativer Feldrichtung, mit anschließender

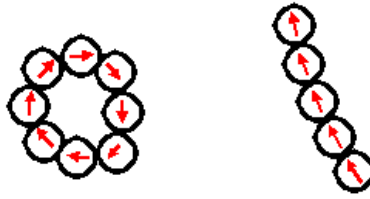


Abbildung 5.20: Entmagnetisierende (links) und magnetisierende (rechts) Effekte aufgrund von dipolaren Kräften zwischen Partikeln.

Mittelung wurde nicht durchgeführt. Der δm -Graph ist damit stets gleich Null, da Wechselwirkungen höchstens bei mittleren bis hohen Feldstärken auftreten.

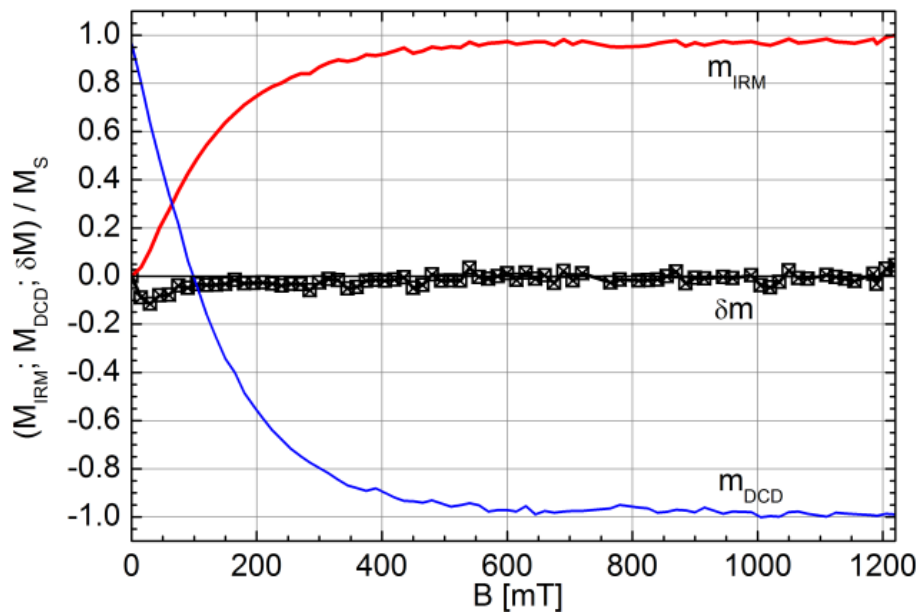


Abbildung 5.21: m_{IRM} , m_{DCD} - und δm -Plot für die CoPt_3 -Partikel eingebettet in Polymer. Es zeigt sich eine verschwindend geringe dipolare Wechselwirkung zwischen den einzelnen Partikeln.

5.3.1.6 Einfluss der Orientierung der Partikel auf die Resonanzposition

A. Sukhov aus der Arbeitsgruppe von K. Usadel der Universität Duisburg-Essen berechnete mit Hilfe numerischer Simulationen die Absorptionsspektren von Partikeln mit verschiedenen Orientierungen der leichten Achsen bezüglich des angelegten Feldes, respektive des oszillierenden hf-Feldes. Hierzu wurde ein Hamilton-Operator des Systems modelliert:

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j - D \sum_i (S_i^z)^2 - \mu_B \vec{B} \sum_i \vec{S}_i \quad (5.21)$$

Der erste Term ist die Austauschwechselwirkung des Spinsystems, der zweite Term beschreibt die magnetische Anisotropieenergie, schließlich wird noch die Zeeman-Energie addiert. Hiermit lässt sich das

effektive (externe + interne) Feld anschreiben:

$$\vec{H}_{eff}(t) = -\frac{1}{\mu_B} \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{S}_i} + \vec{\zeta}_i(t) \quad (5.22)$$

Um den Effekt endlicher Temperatur zu berücksichtigen, wird eine Funktion $\vec{\zeta}_i(t)$ hinzugefügt, die ein thermisches Rauschen repräsentiert. Der zeitliche Mittelwert dieser Funktion ist gleich Null; Momentanwerte dieser Funktion können beliebige Größe annehmen [61]. Dies wird in der anschließenden Diskussion zur temperaturabhängigen Anisotropie benötigt. Bei $T = 0$ ist $\vec{\zeta}_i(t) = 0$. Nun lässt sich für dieses System die Landau-Lifshitz-Gleichung mit dimensionslosen Einheiten aufstellen, deren Lösung die resonante Absorption von Mikrowellenenergie des Spinsystems beschreibt:

$$\frac{d\vec{S}_i}{dt} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha_0^2} [\vec{S}_i \times \vec{B}_{eff}] - \frac{\alpha_0 \gamma}{1 + \alpha_0^2} [\vec{S}_i \times [\vec{S}_i \times \vec{B}_{eff}]] \quad (5.23)$$

Die Betrachtung des Resonanzfeldes abhängig von der Orientierung der leichten Achse des Partikels bei diesem Ansatz zeigt, dass sowohl die Resonanzposition als auch die Intensität, das heißt die Fläche unter der Absorptionslinie, je nach Winkel zwischen Anisotropieachse und angelegtem Feld variiert. Gleiches gilt für die Peak-to-Peak-Linienbreite. Dies wird in Abb. 5.22 deutlich: Es wird ein einzelnes Partikel bei $T = 0$ betrachtet, dessen leichte Anisotropieachse festgehalten wird. Der Hamiltonoperator für dieses System (ein einziger makroskopischer Spin) lautet nun [61]:

$$\hat{H} = -D(S^z)^2 - \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (5.24)$$

D ist eine Konstante und repräsentiert die uniaxiale (Kristall-)Anisotropie entlang der z-Achse und S^z ist die Spinkomponente in z-Richtung. Das effektive Feld entlang der z-Achse lautet:

$$B_z^{eff} = \frac{2D}{\mu_B} S^z + B \quad (5.25)$$

Das statische Feld liegt parallel zur z-Richtung an. Das hf-Feld der Mikrowelle oszilliert parallel zur x-Richtung. Im Anfangszustand, bei $B = 0$, liegt die Magnetisierung parallel zur leichten Achse, wie sie im Inset eingezeichnet ist. Die leichte Achse der magnetischen Anisotropiedichte dreht sich nicht, wohl aber die Magnetisierung, wenn das statische Feld endliche Werte annimmt. Im Folgenden werden die einzelnen Absorptionslinien im Detail diskutiert.

Im isotropen Fall (orange) liegt die Resonanzposition bei einer Frequenz von $\nu = 9$ GHz bei 320 mT. Die Resonanzpositionen der Partikel mit verschiedenen orientierten Anisotropieachsen zerfallen in zwei Gruppen. Oberhalb des isotropen Falls liegt die Resonanzposition der Partikel, deren Anisotropieachse senkrecht zur Richtung des statischen Feldes eingestellt sind. Alle anderen haben ein Resonanzfeld, das kleiner ist als das des isotropen Falles. Sowohl der Abstand dieser beiden Gruppen als auch der Abstand zwischen den einzelnen Linien wird umso größer, je größer der Betrag der magnetischen Anisotropieenergiedichte ist. Jenes Partikel, dessen Anisotropieachse parallel zur x-Achse liegt, hat ein Resonanzfeld von rund 0.46 T und weist die stärkste Absorption auf, da bei dieser Feldstärke der Magnetisierungsvektor bereits parallel zum angelegten Feld ausgerichtet ist, präzediert die Spitze des Magnetisierungsvektors auf einer Ellipsenbahn, deren lange Hauptachse parallel zur x-Richtung liegt. Das heißt, die Intensität

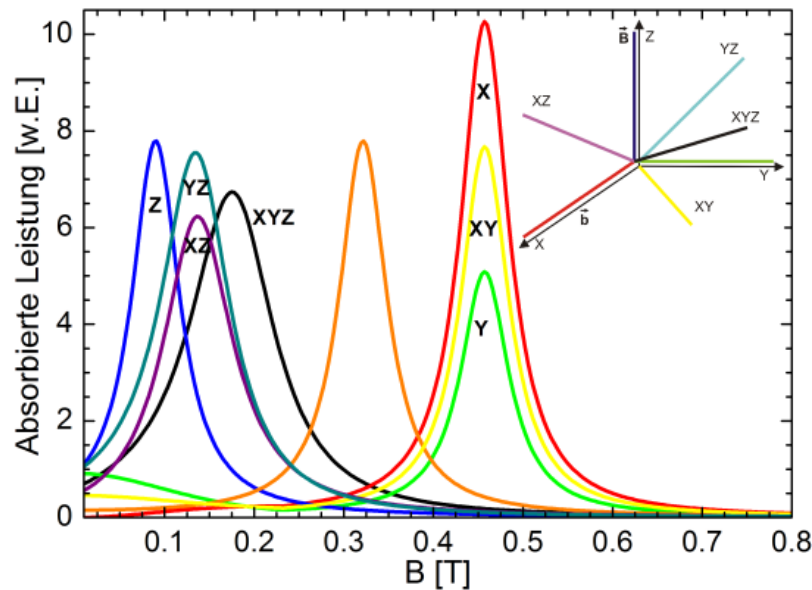


Abbildung 5.22: Verteilung der Intensitäten, Resonanzpositionen und Linienbreiten aufgrund der räumlichen Verteilung der Anisotropieachsen. Im Inset ist die Lage der leichten Achse der Magnetisierung farblich gekennzeichnet. Während der Messung, also bei endlichen Feldern, wird die Magnetisierung parallel zum angelegten Feld gedreht und es findet resonante Absorption statt.

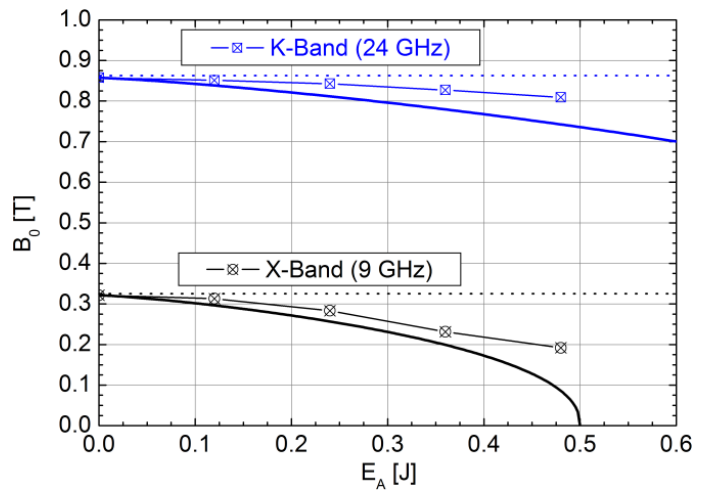
der Absorption ist proportional zur Projektion der langen Hauptachse der Präzessionsbewegung auf die Richtung des oszillierenden hf-Feldes [62]. Außerdem beobachtet man eine sehr schwache Absorption bei ca. 0.16 T. Hier ist der Magnetisierungsvektor bereits um einen kleinen Winkel aus der leichten Achse heraus gedreht. hf-Feld und Magnetisierungsvektor sind also nicht mehr exakt parallel, und das System kann bereits Energie aus dem Mikrowellenfeld absorbieren. Liegt die leichte Achse parallel zur y-Achse, so ist die Absorption bei kleinen Feldern schon etwas stärker, bei 0.46 T ist die Absorption schwächer als im x-Fall, da die Präzessionsbewegung auf einer Ellipsenbahn liegt, deren kurze Hauptachse parallel zur Richtung des oszillierenden Feldes liegt. Die Ursache dafür ist, dass der Magnetisierungsvektor stets in die Richtung der leichten Achse zurück strebt. Außerdem ist bereits im Nullfeld eine Absorption zu beobachten, da der Magnetisierungsvektor hier bereits senkrecht auf dem oszillierenden Feld steht. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Energieniveaus des absorbierenden System ist hier maximal. Wenn die leichte Achse auf der Winkelhalbierenden von x- und y-Achse liegt, so ist zu erkennen, dass es sich um einen Mischfall handelt. Die Intensität der Absorption liegt nun in der Mitte zwischen den eben diskutierten Fällen. Gleiches trifft auch auf die Absorption bei kleinen Feldern zu.

Liegen das angelegte Feld und die leichte Achse der Magnetisierung parallel (z-Fall, blaue Linie), so misst man den kleinsten Wert für das Resonanzfeld. Die Intensität dieser Absorption ist gleich der im isotropen Fall. Hier präzediert die Spitze des Magnetisierungsvektors auf einer Kreisbahn. Die verbleibenden drei Fälle lassen sich wiederum als Mischfälle interpretieren (yz-, xy-, xyz- Fall).

Es wird deutlich, dass eine einfache Aufaddierung der Resonanzlinien mit verschiedenen Orientierungen zu fehlerhaften Ergebnissen führt.

Ein Vergleich der Methode von Wiekhorst, bei der eine solche Aufaddierung durchgeführt wird, und den simulierten Spektren von A. Sukhov ist in Abb. 5.23 vorgenommen worden. Dort ist das Resonanzfeld eines Ensembles von Partikeln mit zufällig räumlich verteilten Anisotropieachsen gegen die Anisotropieenergie $E_A = K_{eff} V$ aufgetragen. Die durchgezogenen Linien sind die mit der Methode von Wiekhorst et al. berechneten (Gleichung 5.18), die Punkte sind die mit Hilfe der Methode von A. Sukhov ermittelten. Dabei wurden zwei verschiedenen Frequenzen betrachtet: im X-Band (schwarz) und im K-Band (blau). Die gepunktete Linie repräsentiert den isotropen Wert beziehungsweise den Fall für eine nicht vorhandene Anisotropie. Es wird deutlich, dass die magnetische Anisotropieenergie mit der Methode von Wiekhorst et al. unterschätzt wird. Des Weiteren wird der Unterschied in den Ergebnissen dieser beiden Methoden umso größer, je größer der Wert für die Anisotropie ist. Bei Messungen bei Raumtemperatur, das heißt bei einem Überwiegen der thermischen Energie über die Anisotropieenergie, fällt dieser Unterschied nicht auf. Aber wie bereits in Abschnitt 5.3.1.4 gezeigt wurde, ändert sich der Einfluss der Anisotropieenergie mit der Temperatur um zwei Größenordnungen, wenn man von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen geht. Wenn man die per Simulation errechneten Punkt in der Abb. 5.23 mit der Gleichung 5.18 fittet so erhält man für die Exponenten a und b bei $\nu = 9GHz$: $a = 0.73$ und $b = 0.15$ und bei $\nu = 24GHz$: $a = 1.53$ und $b = 0.25$. Der Unterschied der Exponenten für verschiedene Frequenzen weist darauf hin, dass die „Wiekhorst“-Formel (Gleichung 5.18) für große Anisotropien falsche Werte liefert. Darüber hinaus kann diese Formel bei bestimmten Werten für $B_A = B_{res}$ ein Resonanzfeld von $B_{res} = 0$ liefern, was bedeutet, dass die Probe Mikrowellenleistung absorbiert, ohne dass ein statisches Feld anliegt.

Abbildung 5.23: Unterschied zwischen den numerisch berechneten Resonanzfeldern (Datenpunkte) [61] und den mit Gleichung 5.18 [55] (durchgezogene Linie) berechneten: Dargestellt ist das Resonanzfeld in Abhängigkeit von der Anisotropieenergie $E_A = K_{eff} \cdot V$. Die Verbindungslinie zwischen den Punkten ist lediglich ein „guide-to-the-eye“. Die gestrichelten Linien entsprechen dem isotropen Fall.



Der Einfluss der Funktion $\vec{\zeta}_i(t)$ wird in Abbildung 5.24 deutlich. Das thermische Rauschen (bei einer Temperatur von $T = 10$ K) macht sich zunächst in einem schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis bemerkbar (schwarze Linie). Der Grund für das starke Rauschen bei nur 10 K liegt darin, dass in der Simulation über 900 Perioden gemittelt wurde. Bei einer realen Messung liegt die Anzahl der Perioden in der Größenordnung der Mikrowellenfrequenz. Setzt man eine Messzeit von 1 Sekunde pro Feldschritt an, so ergibt sich eine Periodenanzahl von $\approx 10^9$. Der Vergleich mit der roten Linie, bei der die ther-

mische Anregung ausgeschaltet ist, der Wert für die Anisotropie aber konstant gehalten wurde, zeigt, dass die Funktion $\vec{\zeta}_i(t)$ nicht nur das Signal/Rausch-Verhältnis verschlechtert, sondern auch das Spektrum in Richtung des isotropen Spektrums (blaue Linie) verschiebt. Dies führt zur Schlussfolgerung,

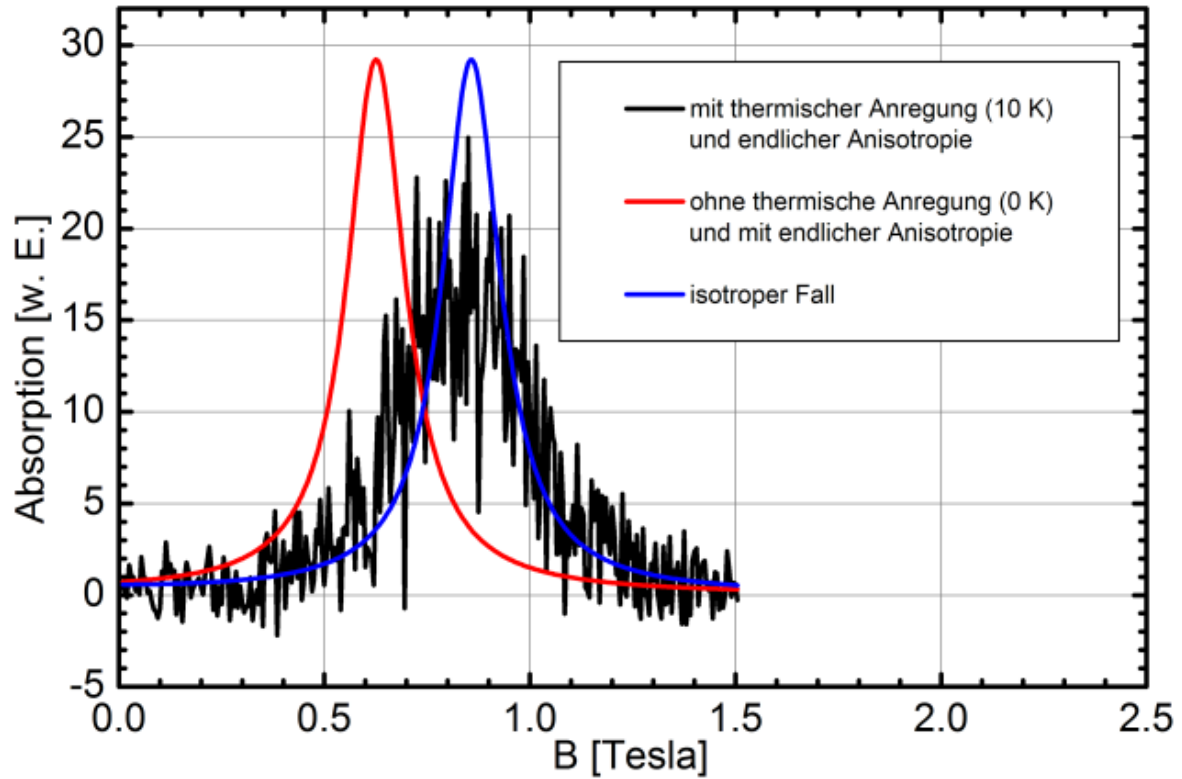


Abbildung 5.24: Absorptionslinien mit und ohne Einfluss thermischer Fluktuationen berechnet für $N=1000$ Partikel. Zum Vergleich eine Absorption für den isotropen Fall, dass heist ohne Anisotropieenergie und bei $T = 0$ K

dass die thermische Anregung den Effekt der Anisotropie überdecken kann. Für die Datenpunkte in Abb. 5.19 (Anisotropiefeld abhängig von der Temperatur) bedeutet das, dass diese den Wert $B_a = 0$ nicht so schnell erreichen wie dargestellt. Die Kurve würde ohne diesen Effekt also flacher auslaufen. Die Werte der Anisotropie sind somit nur für tiefe Temperaturen weit unterhalb der Blocking-Temperatur ($T \ll T_B$) vertrauenswürdig.

5.3.2 CoPt₃-Filme

5.3.2.1 Der g-Faktor und die Gilbert-Dämpfung

Abbildung ?? zeigt beispielhaft Absorptionsspektren des 40 nm dicken CoPt₃-Films bei drei verschiedenen Frequenzen. Um bei ferromagnetischen Filmen den g-Faktor bestimmen zu können, reicht es nicht aus, einfach die paramagnetische Resonanzformel anzuwenden. Vielmehr muss beachtet werden, dass in die Resonanzbedingung die effektive Magnetisierung der Probe mit eingeht. Für eine flache Scheibe mit dem angelegtem Magnetfeld parallel zur Filmebene lautet die Resonanzgleichung [63]:

$$\omega_{res} = \gamma \cdot \sqrt{B_{res}(B_{res} + \mu_0 M)} \Rightarrow \nu^2 = \frac{1}{4\pi^2} (\gamma^2 B_{res}^2 + \gamma^2 \mu_0 M B_{res} + a) \quad (5.26)$$

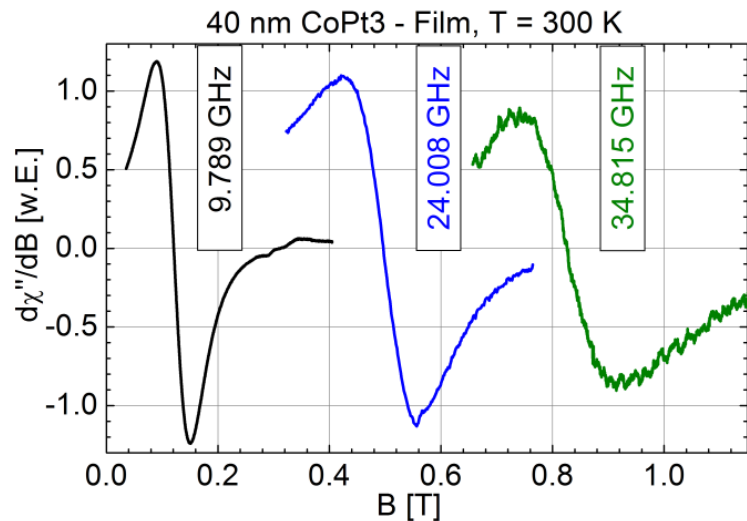
Man trägt also das Quadrat der Mikrowellenfrequenz gegen die Resonanzfelder auf und fittet diese Werte mit Gleichung 5.26 mit $\mu_0 M$ und $g = \gamma \hbar / \mu_B$ als Fitparameter. Die entsprechenden Kurven sowie die Ergebnisse sind in Abb. 5.26 dargestellt. Der g-Faktor für den 20nm-Film wurde nicht ermittelt, da die Messung der Spektren bei 48 und 69 GHz nicht in einem Resonator, sondern mit der Probe am offenen Ende eines Hohlleiters als Abschlußwiderstand durchgeführt wird, wird die zur Messung benötigte Modulationsamplitude durch einen stromdurchflossenen Draht erzeugt, der direkt auf der Rückseite der Probe, das heißt auf das Substrat, aufgebracht wird. Da das Substrat bei den 20 nm Filmen relativ dick war (ca. 1mm), reicht das magnetische Wechselfeld aufgrund des großen Abstands vom metallischen Film nicht mehr aus um rauschfreie Signale zu erhalten. Dies führt dazu, dass die Auswertung der Spektren recht hohen Fehlern unterworfen ist, so dass eine präzise Analyse erschwert wird. Aus diesem Grund wurden weitere Filme ($d = 40$ nm) auf einem sehr dünnen Substrat (0.1 mm) hergestellt und erneut vermessen. Der 20 nm-Film wurde aus der Auswertung herausgenommen. Beide Filme können aufgrund ihrer Dicke als *volumenartig* angesehen werden. Dennoch haben die Filme ähnlich wie die Partikel einen sehr geringen inhomogenen Anteil in der Linienbreite, nämlich 20 mT für den 40 nm-Film. Der Dämpfungsparameter α wurde zu 0.13 bestimmt, vergleiche Abb. 5.27.

5.3.2.2 Effektive Magnetisierung - Anisotropiekonstante 2. und 4. Ordnung

Die Winkelabhängigkeit der CoPt₃-Filme sind in Abbildung 5.29, 5.30 und 5.31, 5.32 dargestellt. Es ist das Resonanzfeld gegen den Winkel des von außen angelegten Feldes aufgetragen. Hierbei definiert $\Theta_B = 0$ die Flächennormale des Films (siehe Abb. 3.6). Abbildung 5.28 zeigt beispielhaft Absorptionsspektren des 40 nm dicken CoPt₃-Films in paralleler ($\Theta = 90^\circ$) und normaler ($\Theta = 0^\circ$) Konfiguration.

Die rote Linie in den Abbildungen 5.29, 5.30 und 5.31, 5.32 sind Simulationen, die mit Hilfe einer Software von Dr. A. Anisimov erstellt wurden [30]. Diese Software berechnet die polare sowie azimuthale Winkelabhängigkeit für Filme gemäß Abb. 3.6. Als Fit-Parameter dienen die Anisotropiekonstanten, bzw. die effektive Magnetisierung $M_{eff} = 2K_2/M + \mu_0 M$ und der g-Faktor. Die Gleichgewichtswerte

Abbildung 5.25:
Absorptionsspektren des 40 nm dicken CoPt₃-Films bei Drei verschiedenen Frequenzen



des polaren (azimuthalen) Winkels der Magnetisierung der Probe unter Einfluss eines externen magnetischen Feldes, die von den Werten der Resonanzfelder sowie der Anisotropiefelder abhängen, werden aus der Minimalitätsbedingung der freien Energiedichte berechnet (siehe Abschnitt 3.4.3). Dass M_{eff} bei beiden Frequenzen gleich ist, weist darauf hin, dass die Probe sich in beiden Fällen in magnetischer Sättigung befindet, was auch aus SQUID-Messungen hervorgeht. Der g-Faktor verursacht eine Verschiebung des ganzen Graphen auf der y-Achse, wobei eine Verkleinerung des g-Faktors eine Verschiebung zu größeren Feldern bewirkt. M_{eff} hingegen hat Einfluss auf die Form des Graphen, respektive die Krümmung an den Flanken, sowie die Höhe der Maxima und der Minima. Die freie Energiedichte für die Filme hat die Form

$$\begin{aligned}
 F = & -\vec{M}\vec{B}(\cos\theta_B \cos\theta + \sin\theta_B \sin\theta \cos(\phi_b - \phi)) \\
 & - \left(\frac{1}{2}\mu_0 M^2 - K_{2\perp}\right) \cos^2\theta \\
 & - K_{2\parallel} \sin^2\theta \cos(\phi - \phi_0)
 \end{aligned} \tag{5.27}$$

Hier ist \vec{B} das von außen angelegte Magnetfeld, \vec{M} die Magnetisierung des Films, $K_{2\perp}$ die uniaxiale Anisotropie-Konstante, die die Anisotropie zwischen Filmmormalen und Filmebene beschreibt und Θ der polare Winkel der Magnetisierung gemäß Abb. 3.6. $K_{2\parallel}$ ist die uniaxiale Anisotropiekonstante in der Filmebene. Wie sich bei den Messungen zeigte, tritt beim 40nm-Film eine leichte Anisotropie in der Filmebene auf ($K_{2\parallel}/M = 8.5 \pm 1.6$ mT die vermutlich von einem leichten Fehlschnitt des Substrates herrührt, welches mit $100 \mu\text{m}$ wesentlich schwerer planar zu polieren ist als das 1 mm dicke, das für die 20 nm-Filme benutzt wurde. Da die Filme vorzugsweise in [111]-Richtung wachsen, in der Ebene jedoch eine Verteilung der Kristallachsen vorliegt, wird die Anisotropiekonstante vierter Ordnung (K_4) im Mittel 0 ($K_4 = 0$) (vgl. Gleichung 3.15).

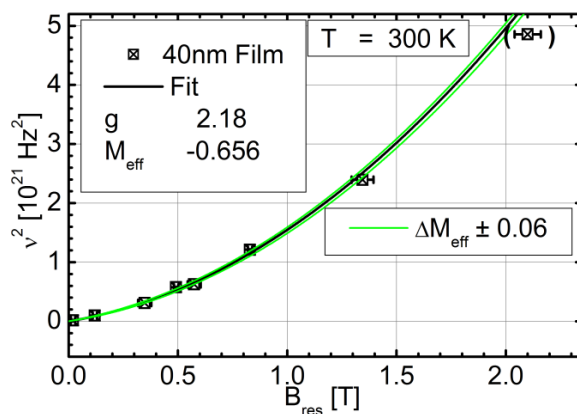


Abbildung 5.26: $\nu^2(B_{res})$ -Auftragung zur Ermittlung des g-Faktors des CoPt₃-Films

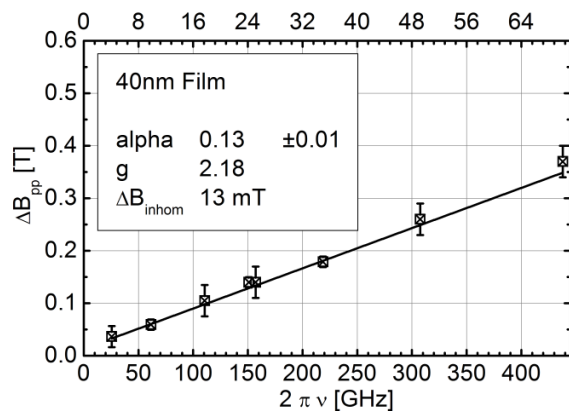


Abbildung 5.27: Linienbreite über Frequenz für den CoPt₃-Filme ($d = 40\text{nm}$).

Abbildung 5.28:

Absorptionsspektren des 40 nm dicken CoPt_3 -Films in paralleler und normaler Konfiguration

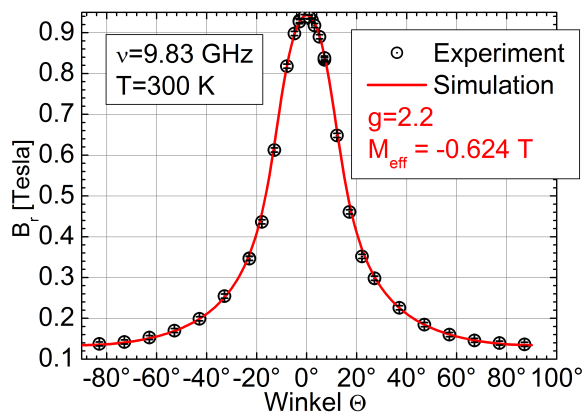
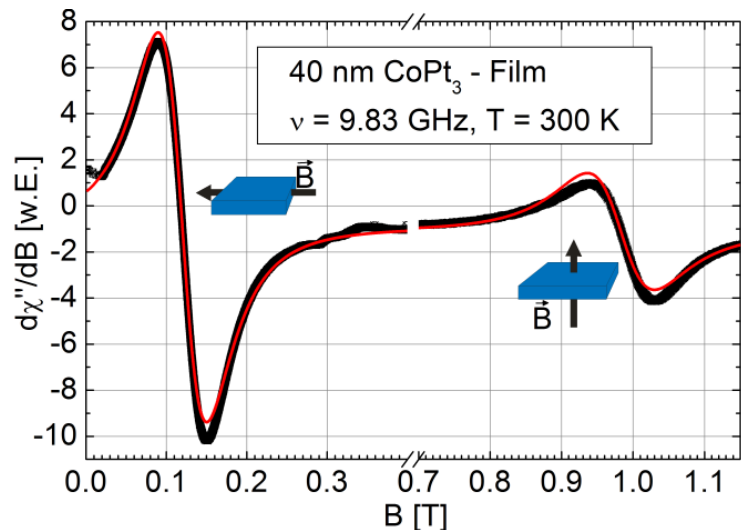


Abbildung 5.29: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes des 20 nm CoPt_3 -Films bei 9.83 GHz (X-Band).

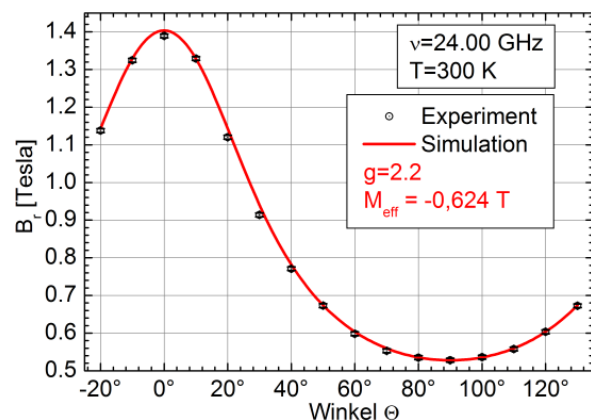


Abbildung 5.30: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes des 20 nm CoPt_3 -Films bei 24.00 GHz (K-Band).

5.3.3 CoPt_3 -Volumenproben

Abbildung 5.33 zeigt die Absorptionsspektren des CoPt_3 -Volumenmaterials bei vier verschiedenen Frequenzen. Die rote Linie ist ein Fit nach Gleichung A.12, außerdem ist das Resonanzfeld eingezeichnet, das sich durch den Fit ergibt. Es wird deutlich, dass das Resonanzfeld bei Dyson-artigen Spektren nicht in der Mitte zwischen Maximum und Minimum der Absorptionslinie liegt, sondern durchaus nahe am Maximum, respektive Minimum, liegen kann. Frequenz, Resonanzfeld, Linienbreite (Peak-to-Peak) und der Parameter b sind den Beschriftungen zu entnehmen. In allen vier Spektren ist die Nulllinie nicht oder teilweise nicht vorhanden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Linien extrem breit sind (0.07 (4 GHz) - 0.4 Tesla (49 GHz)), so dass eine Aufnahme der Nulllinie zum Beispiel bei 24 GHz nicht möglich ist, da das Maximalfeld des verwendeten Labormagneten 1.4 Tesla beträgt.

Aufgrund der abnehmenden Eindringtiefe der Mikrowelle mit steigender Frequenz verkleinert sich der Parameter b und die Absorptionslinien werden mit größer werdender Frequenz zunehmend „Lorentz-artiger“.

In Tabelle A.8 sind die Leitwerte von Kobalt, Platin, Silber und CoPt_3 aufgeführt, die Einfluß auf die

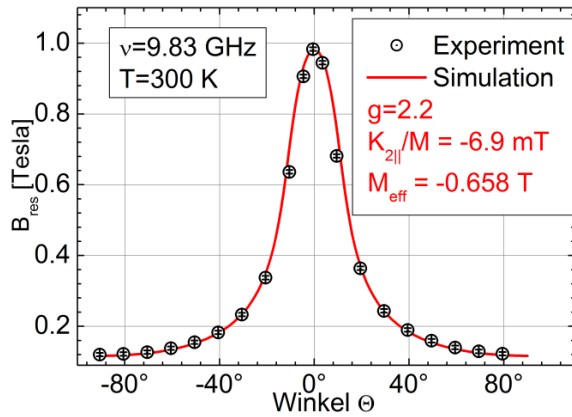


Abbildung 5.31: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes des 40 nm CoPt₃-Films bei 9.83 GHz (X-Band).

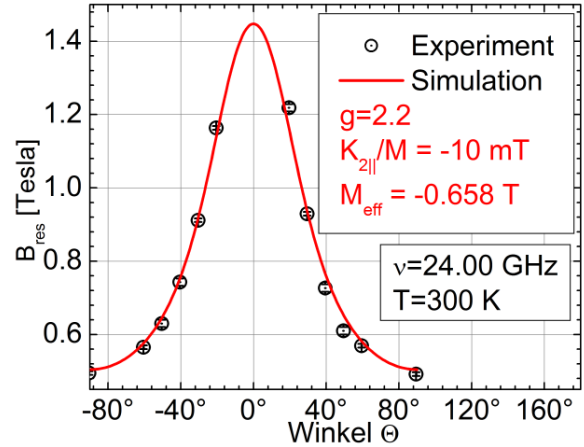


Abbildung 5.32: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes des 40 nm CoPt₃-Films bei 24.00 GHz (K-Band).

Eindringtiefe der Mikrowelle im entsprechenden Material haben. Der Leitwert von Co beträgt nur 25% vom Leitwert des Silbers, der von Pt [64] nur 16%. CoPt₃ hat einen sehr kleinen Leitwert [65], der nur 3.2% von dem des Silbers beträgt.

$$\begin{aligned}
 \sigma_{Co} &= 16.02 \cdot 10^6 (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1} \\
 \sigma_{Pt} &= 9.48 \cdot 10^6 (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1} \\
 \sigma_{CoPt_3} &= 2.02 \cdot 10^6 (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1} \\
 \sigma_{Ag} &= 62.89 \cdot 10^6 (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}
 \end{aligned} \tag{5.28}$$

Daraus folgt, dass die Diffusionszeit eines Elektrons durch die Skintiefe (T_D) etwa in der Größenordnung der Zeit T_T liegen kann (T_T : Zeit, die ein Elektron benötigt, um die gesamte Probe zu durchqueren. Vergleiche Anhang A.1.3). Ebenso ist die Frequenzabhängigkeit der Linienform ein Hinweis darauf, dass $T_D \approx T_T$ ist. Dies ist ein Fall, der durch die von *Feher* und *Kip* beschriebenen Funktion nicht abgedeckt ist. Deren Formeln beschreiben zwar unter anderem Systeme mit schlechter Leitfähigkeit und breiten Linien, jedoch immer nur unter der Bedingung $T_T \gg T_D$.

Der Zusammenhang zwischen dem Parameter b und der Frequenz ist in Abb. 5.34 (rechts) dargestellt. Aufgrund der großen Änderung ist dieser Effekt nicht zu vernachlässigen. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Tatsache, dass die Eindringtiefe der Mikrowelle elektrisch leitfähiger Proben nicht allein von der Permeabilitätszahl μ_r und der Leitfähigkeit σ abhängt, sondern vom Realteil der Oberflächenimpedanz $\Re(Z)$ [66]. Dennoch ist es möglich den g-Faktor der Volumenprobe zu ermitteln, indem man das Quadrat der Frequenz der Mikrowelle ν^2 gegen das Resonanzfeld B_{res} aufträgt, wenn auch mit einem großen Fehlerbalken. Abb. 5.34 (links) stellt diesen Zusammenhang dar. Es ergibt sich ein g-Faktor von $g = 2.12 \pm 0.1$. Außerdem eine effektive Magnetisierung von $M_{eff} = -0.625 \pm 0.025$ T, die sehr gut mit dem M_{eff} der CoPt₃-Filme übereinstimmt (vgl Abb. 5.26).

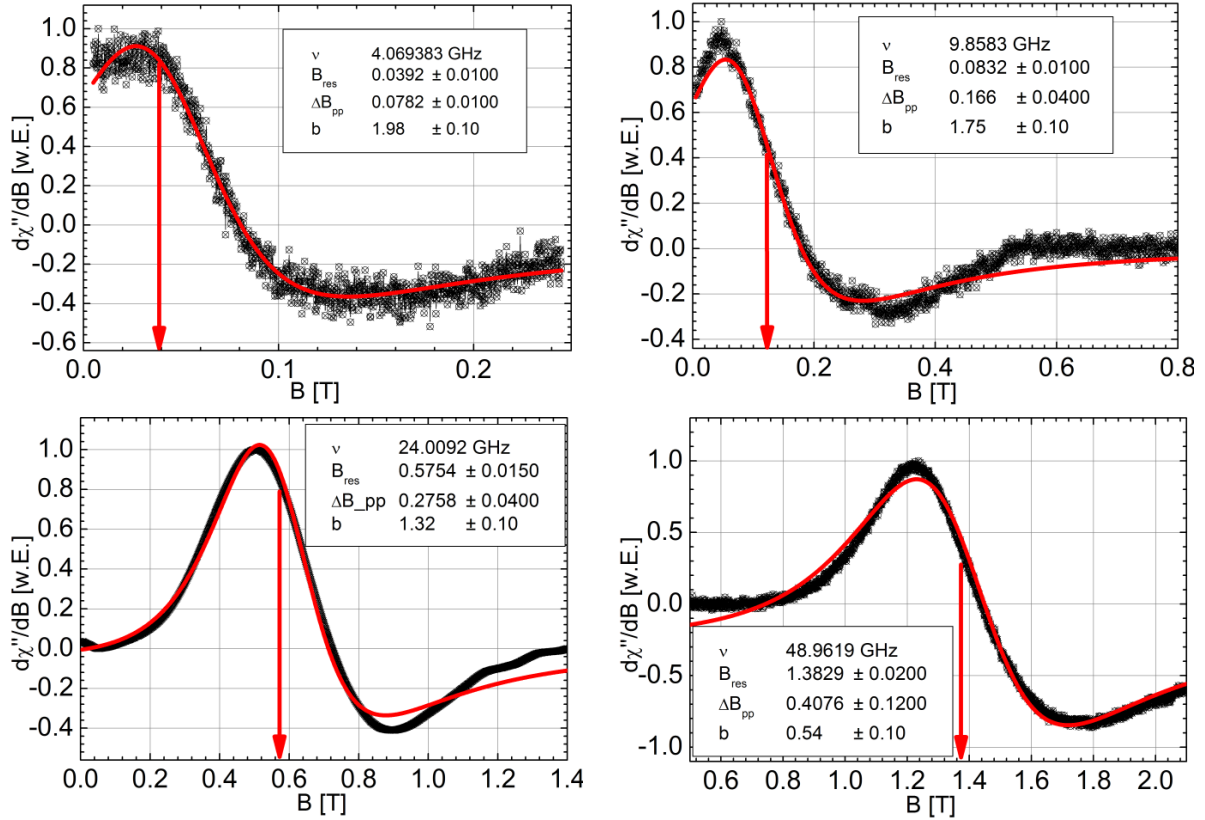


Abbildung 5.33: Absorptionsspektren des Volumenmaterials bei vier verschiedenen Frequenzen. Gefittet mit der Funktion A.12. Eingezeichnet ist jeweils das dadurch ermittelte Resonanzfeld. Die Fehlerbalken für B_{res} ergeben sich, da die Nulllinie in allen Spektren nicht oder nur teilweise vorhanden ist.

5.3.4 Gilbert-Dämpfung in den drei Probensystemen: Volumenmaterial - Filme - Nanopartikel

Trägt man die Linienbreite von Ferromagnetischen Resonanzspektren gegen die Frequenz auf, erhält man mit Hilfe der Gleichung 3.43 den Dämpfungsparameter α . Die Frequenz ist hier in rad/s aufgetragen ($\omega = 2\pi\nu$). Der Dämpfungsparameter α ist einheitenfrei. Die entsprechenden Graphen für Nanopartikel, Film und Volumenmaterial sind Abb. 5.35 eingezeichnet. Zu beachten ist hier der inhomogene Anteil in der Linienbreite der sich als konstanter Term bemerkbar macht:

$$\Delta B_{pp} = \alpha \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\omega}{\gamma} + \Delta B_{inhom} \quad (5.29)$$

Die Partikel, sowie der Film zeigen einen verschwindend geringen inhomogenen Anteil in der Linienbreite, im Gegensatz zum Volumenmaterial. Aufgrund der, im Vergleich zum Durchmesser der Volumenprobe, geringen Eindringtiefe der Mikrowelle (einige μm). „sehen“ die magnetischen Momente verschieden starke Felder, die durch den magnetischen Anteil der Mikrowelle zur Anregung der Momente führen. Dies führt zu Spinwellen mit $k \neq 0$ und somit einer inhomogenen Linienverbreiterung (vgl. Abschnitt 3.4.4). Die Daten zeigen, dass sich die Dämpfung mit abnehmender Probengröße vergrößert. Zu einem ähnlichem Ergebnis kamen *B. Heinrich et al.* 1987 [67]. Hier wurden bcc Eisen Filme verschiedener

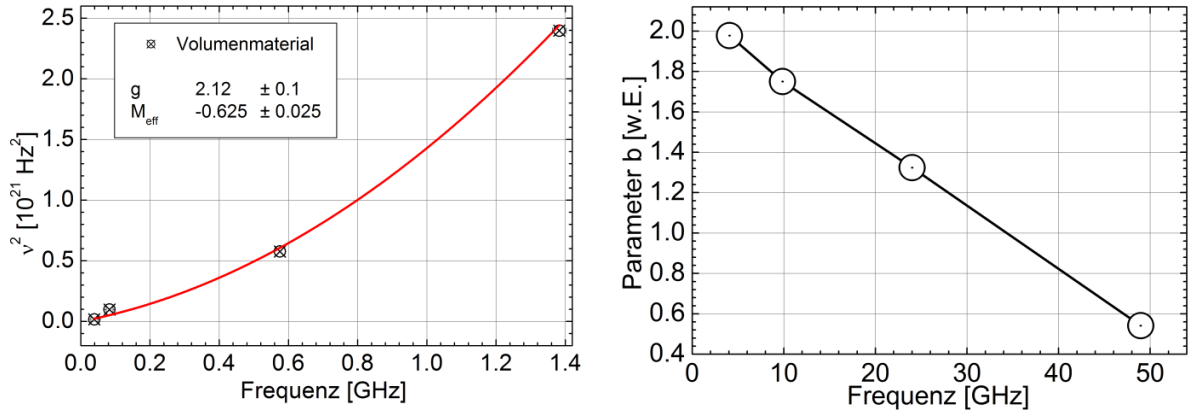


Abbildung 5.34: Links: g-Faktor-Fit des Volumenmaterials ($\nu^2(B_{\text{res}})$). Rechts: Frequenzabhängigkeit des Parameters b aus Gleichung A.12. b nimmt mit zunehmender Frequenz ab, was auf das Abnehmen der Skintiefe mit steigender Frequenz zurückzuführen ist. Die eingezeichnete Linie ist ein „guide-to-the-eye“.

Dicke (40 - 400 nm) mit (100) Orientierung untersucht. Die Autoren geben den Gilbertdämpfungsfaktor G an, der von 6.6 GHz für den 400 nm dicken Filmen (entspricht dem Wert von Volumenmaterial) bis 57 GHz für den 40 nm dicken Film reicht. Der Anstieg des Gilbertdämpfungsparameters bei den Partikeln kann jedoch durch einen weiteren Effekt verursacht sein: Aufgrund der thermischen Fluktuationen der Partikel weit oberhalb der Blocking-Temperatur tritt eine Verbreiterung der Absorptionslinien ein, so dass nicht die intrinsische Linienverbreiterung gemessen wird, sondern eine Verbreiterung aufgrund thermischer Effekte. Dieser Effekt ist auch in Abb. 5.24 bereits bei $T = 10 \text{ K}$ zu erkennen: Das unter Einfluss der Temperatur errechnete Spektrum ist breiter als das Spektrum bei $T = 0 \text{ K}$. Daraus folgt, dass zur exakten Bestimmung des Dämpfungsparameters frequenzabhängige FMR-Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden müssen.

5.3.5 Elementspezifische Bestimmung von Spin- und Bahnmomenten

Die Röntgenabsorptionsspektren an den Kobalt L_3 - und L_2 -Kanten für Volumenmaterial und Nanopartikel zeigen die Abbildungen 5.36 und 5.37. Die Spektren wurden aufgenommen an der Dipol-Beamline PM-3 am Berliner Elektronenspeicherring [38] bei einer Temperatur von $T = 15 \text{ K}$ in einem äußeren Feld von $\pm 2 \text{ T}$ beim Volumenmaterial und einem Feld von $\pm 2.75 \text{ T}$ bei den Nanopartikeln. Angelegtes Magnetfeld und die einfallende Röntgenstrahlung lagen senkrecht zur Probenebene an ($\theta = 0$). Die Nanopartikel wurden als Suspension auf einem Si-Substrat getrocknet, bei der Volumenprobe handelte es sich um eine Kreisscheibe mit einer Höhe von $h = 0.5 \text{ mm}$ und einem Durchmesser von $d \approx 5 \text{ mm}$.

Obwohl es sich in beiden Bildern um das gleiche Material handelt, stellt man einige Unterschiede in der Feinstruktur der Spektren fest: **1.** erkennt man im Spektrum der Nanopartikel neben der Absorption rein metallischen Kobalts auch solche von oxidiertem Material, zu erkennen an den „Schultern“ insbesondere an der L_3 -Kante, die wesentlich stärker ausgeprägt sind als im Spektrum des Volumenmaterials. Dort kann man es vor allem im μ -Spektrum erkennen. **2.** sieht man in beiden Spektren hinter der L_2 -Kante ein schwaches Maximum in der Absorption. Dies ist in den beiden Proben auf zweierlei Effekte

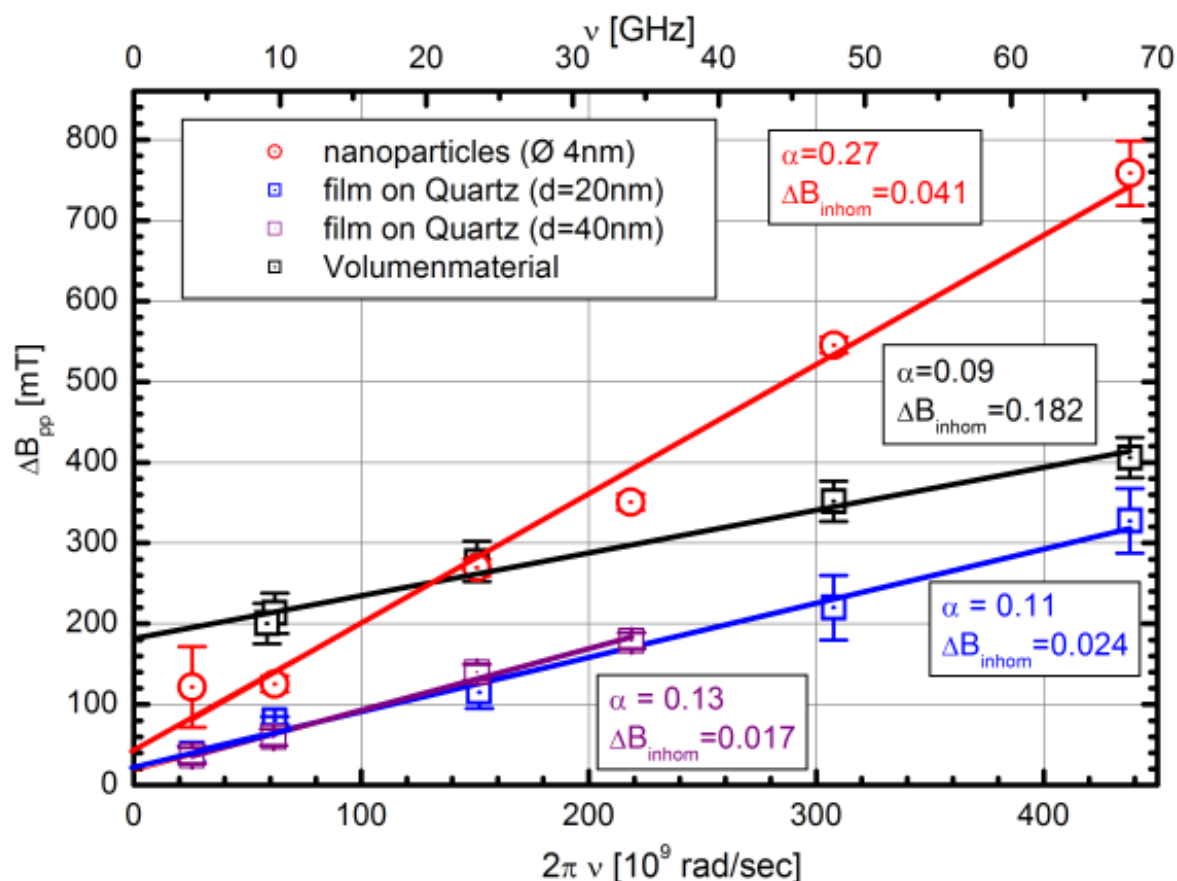


Abbildung 5.35: Linienbreite über Frequenz für CoPt₃-Partikel (rot), Film (blau) und Volumenmaterial (schwarz). Aus der Steigung der gefitteten Geraden ergibt sich unmittelbar der Wert für den Dämpfungsparameter α (siehe Text). Der y-Achsenabschnitt gibt einen qualitativen Eindruck von inhomogener Linienverbreiterung, die hier nur für das Volumenmaterial einen von null wesentlich abweichenden Wert ergibt. Aufgrund der beschränkten Eindringtiefe der Mikrowelle (einige μm) befinden sich die Spins in der Volumenprobe in verschieden starken Feldern.

zurückzuführen. Zum einen können die bereits erwähnten EXAFS-Oszillationen dafür verantwortlich sein (vgl. Abschnitt 4.2). Dies trifft vor allem auf die Nanopartikelspektren zu. Das schwache Maximum bei ca. 807 eV im Spektrum des Volumenmaterials kann so nicht erklärt werden, da es zu schmal ist. Als mögliche Ursache kommt hier eine *van Hove*-Singulartät [68] in der elektronischen Zustandsdichte in Frage [69,70].

In der Abbildung 5.38 ist das gemittelte XAS-Spektrum aus den μ^+ - und μ^- -Spektren nach Abzug der Stufenfunktion mit dessen Integral auf der linken Seite dargestellt sowie auf der rechten Seite das XMCD-Signal (Differenz aus μ^+ - und μ^- -Spektrum) mit dessen Integral. Eingezeichnet sind außerdem die Größen r , p und q , die zur Anwendung der Summenregeln (Gleichung 4.13) benötigt werden. Das Maximum, das aus der van Hove-Singulartät resultiert, wurde bei der Bestimmung der Größe r ausgeschlossen, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet ist. Die Trennung von L₃- und L₂-Kante wurde bei 790 eV vorgenommen. Die Vorgehensweise bei den Nanopartikel-Spektren, Abbildung 5.39, ist die

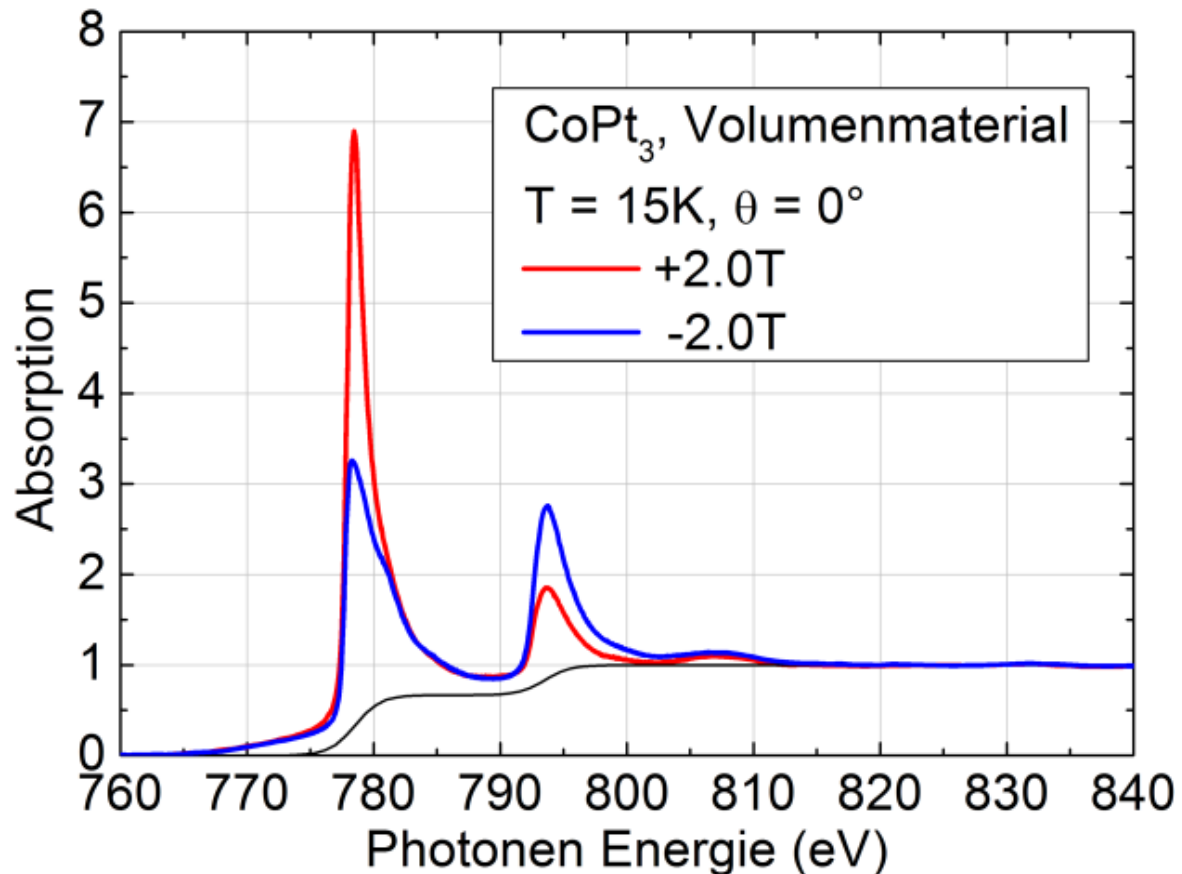


Abbildung 5.36: Röntgenabsorptionsspektren bei $T=15$ Kelvin und $\theta = 0$ (senkrechter Einfall) für CoPt₃-Volumenmaterial positiver (rote Linie) und negativer (blaue Linie) Magnetisierungsrichtung an der Kobalt L₃ bzw. L₂ Kante.

gleiche.

Die Messungen an der ESRF, die die Spektren an den Pt-L₃- L₂-Kanten liefern, zeigt die Abb. 5.40. Da die L₃- und die L₂-Kante des Platins sehr weit auseinander liegen (rund 1700 eV), ist die Energie-Achse in diesen Graphen unterbrochen. Um die EXAFS-Oszillationen aus dem Spektrum abziehen zu können wird die Messung einer Goldprobe als Referenzspektrum herangezogen und in Breite und Intensität dem auszuwertendem Spektrum angepasst. Die Differenz ist in Abb. 5.40 als blaue Linie dargestellt. Bei der Anwendung der Summenregeln zur Ermittlung der Parameter p , q und r muss nun darauf geachtet werden, dass nicht die Anzahl der freien 3d-Zustände von CoPt₃ benutzt wird, sondern die Differenz der freien Zustände von CoPt₃ und Au.

Die Anzahl der freien 3d-Zustände von CoPt₃ haben *H. Ebert et al.* mittels ab initio Rechnung für Kobalt und Platin in CoPt₃ bestimmt. Diese sind zusammen mit den Werten für die magnetischen Momente (ebenfalls ab initio gerechnet) in Tabelle 5.5 aufgeführt, die in der rechten Spalte angegebenen Zahlen sind mit einer vergrößerten Gitterkonstanten, aber nach wie vor als Volumenmaterial, gerechnet. Dies soll dazu dienen die Nanopartikel nachzubilden, die ja eine um 0.5% vergrößerte Gitterkonstante

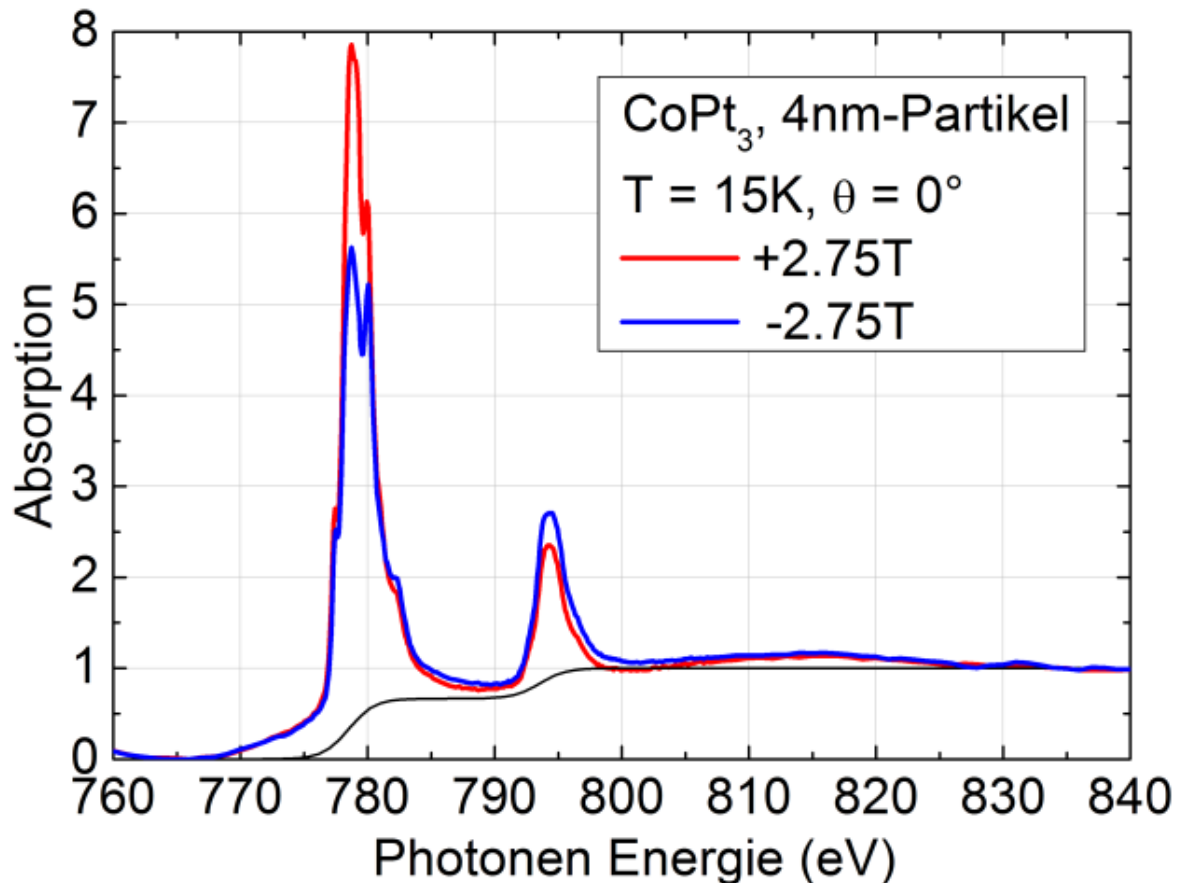


Abbildung 5.37: Röntgenabsorptionsspektren bei $T=15$ Kelvin und $\theta = 0$ (senkrechter Einfall) für CoPt_3 -Nanopartikel auf Quarzsubstrat (rechts) mit positiver (rote Linie) und negativer (blaue Linie) Magnetisierungsrichtung an der Kobalt L_3 bzw. L_2 Kante.

besitzen. Die gemessenen und nach Gleichung 4.13 bestimmten Werte für μ_S^{eff} , μ_L und $\frac{\mu_L}{\mu_S^{eff}}$ stehen in Tabelle 5.6. Auffallend ist das Spinmoment des Kobalts, das bei den gerechneten Werten signifikant größer ist als das aus den gemessenen Spektren ermittelte μ_S^{eff} . Für das Spinmoment des Platins gilt das Gegenteil, die gemessenen Werte sind hier größer. Die Abweichungen werden im Sinne des Verhältnisses der Spin- und Bahnmomente des Platins kompensiert: Der Unterschied im Verhältnis μ_L/μ_S beträgt lediglich 1%.

Grange et al. fanden an CoPt_3 -Filmen, die bei einer Substrattemperatur von 800 K hergestellt wurden, Werte für μ_L und μ_S , die mit den in Tabelle 5.6 (linke Spalte) aufgeführten Werten gut übereinstimmen [72]. Allerdings ist dieser Film L_{12} -geordnet. Sie geben auch Referenzen an, in denen gezeigt wird, dass das Spinmoment von Kobalt sich mit der atomaren Umgebung nicht wesentlich ändert. Galanakis et al. zeigten, dass die aus Bandstrukturechnungen erhaltenen XMCD-Spektren Spinmomente für Kobalt ergeben, die kleiner sind, als die ursprünglich zur Berechnung der Spektren verwendeten [73]. Für das Bahnmoment von Kobalt fanden sie den gegenteiligen Effekt. Hier ist das mit den Summenregeln ermittelte μ_L um rund 30% größer als das mit den Bandstrukturechnungen ermittelte. Diese Ergebnisse sind ähnlich mit den in den Tabellen 5.6 und 5.5 aufgeführten Zahlen für

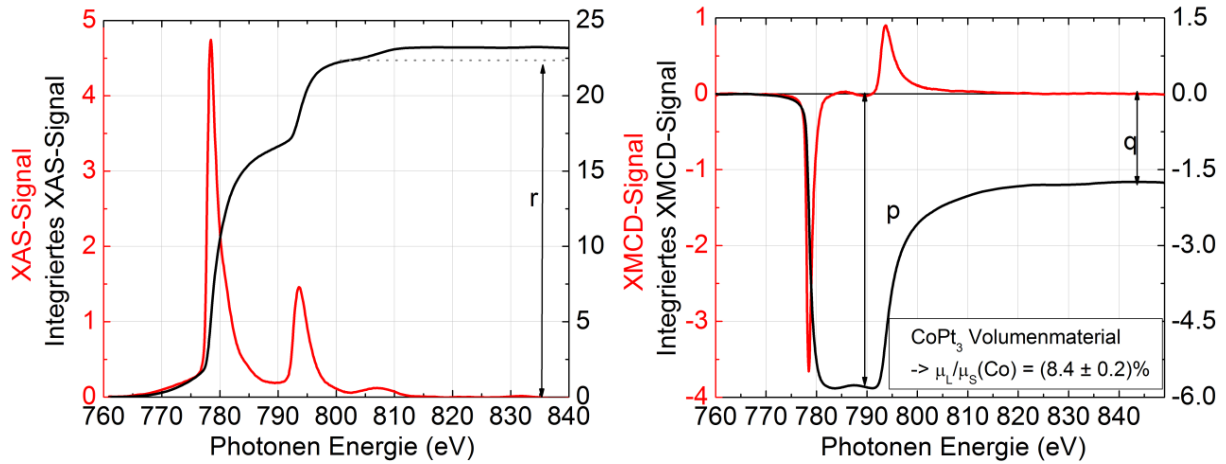


Abbildung 5.38: Links: XAS-Spektrum von CoPt₃-Volumenmaterial an der Kobaltkante, gemittelt aus den μ_+ und μ_- Spektren aus Abb. 5.36. Sowie das Integral zur Ermittlung der Größe r . Rechts: XMCD-Signal für an der Kobalt L₃ bzw. L₂ Kante an CoPt₃-Volumenmaterial. Eingezeichnet sind die Größen p und q , die zur Anwendung der Summenregeln bekannt sein müssen.

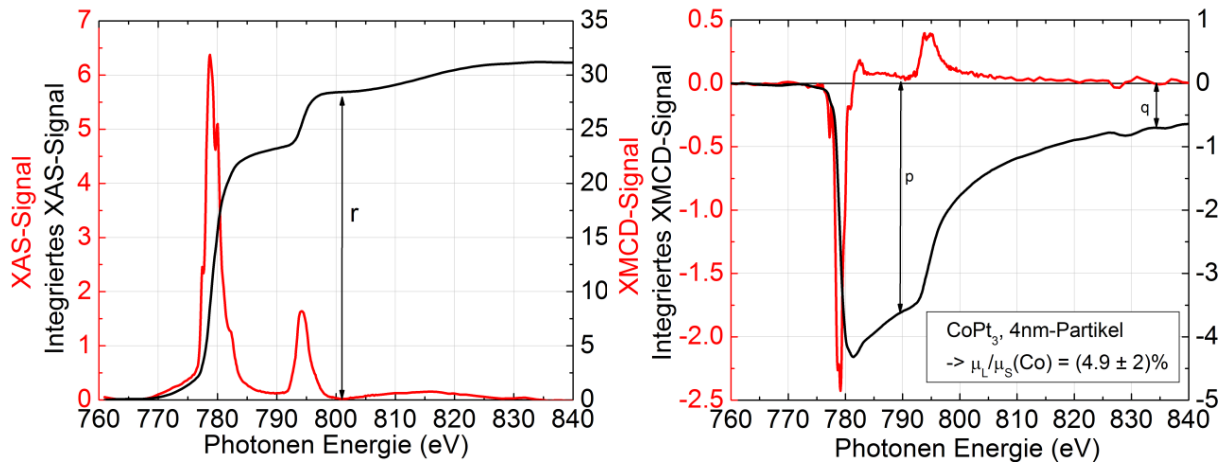


Abbildung 5.39: Links: XAS-Spektrum von CoPt₃-Partikeln and der CO L₃- L₂-Kante, gemittelt aus den μ_+ und μ_- Spektren aus Abb. 5.37. Sowie das Integral zur Ermittlung der Größe r . Rechts: XMCD-Signal an der Kobalt L₃ bzw. L₂ Kante an CoPt₃-Nanopartikeln. Eingezeichnet sind die Größen p und q , die zur Anwendung der Summenregeln bekannt sein müssen.

Theorie	a=0.3853 nm		a=0.393 nm		
	Co	Pt	Co	Pt	
μ_S	1.9987	0.1977	2.0581	0.2048	nach Ebert et al.
μ_L	0.1135	0.0431	0.1664	0.0508	nach Ebert et al.
μ_L/μ_S	0.06	0.218	0.08	0.248	
g- Faktor nach Gl. 5.30	2.187		2.239		
g- Faktor mittels FMR	2.18 \pm 0.02 (Film)		2.225 \pm 0.012 (Partikel)		
Anzahl freier 3d-Zustände	2.3424	1.6902	2.3502	1.6598	nach Ebert et al.

Tabelle 5.5: Nach Ebert et al. berechnete Werte für Spin- und Bahnmoment von Co und Pt in (ungeordnetem) CoPt_3 für zwei verschiedenen Gitterkonstanten, sowie die nach Gleichung 5.30 [71] berechnete Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment.

Experiment	Volumenmaterial (a=0.3853 nm)		Partikel (a=0.387 nm)	
	Co	Pt	Co	Pt
μ_S^{eff}	1.572 \pm 0.076	0.285 \pm 0.030	0.854 \pm 0.039	—
μ_L	0.136 \pm 0.007	0.063 \pm 0.010	0.042 \pm 0.002	—
μ_L/μ_S^{eff} (XMCD)	0.086 \pm 0.002	0.220 \pm 0.030	0.049 \pm 0.002	—
g- Faktor nach Gl. 5.30	2.268 \pm 0.02		—	
g- Faktor mittels FMR	2.18 \pm 0.02 (Film)		2.225 \pm 0.012	

Tabelle 5.6: An CoPt_3 -Volumenmaterial und Partikeln mit XMCD gemessene Werte für die magnetischen Momente

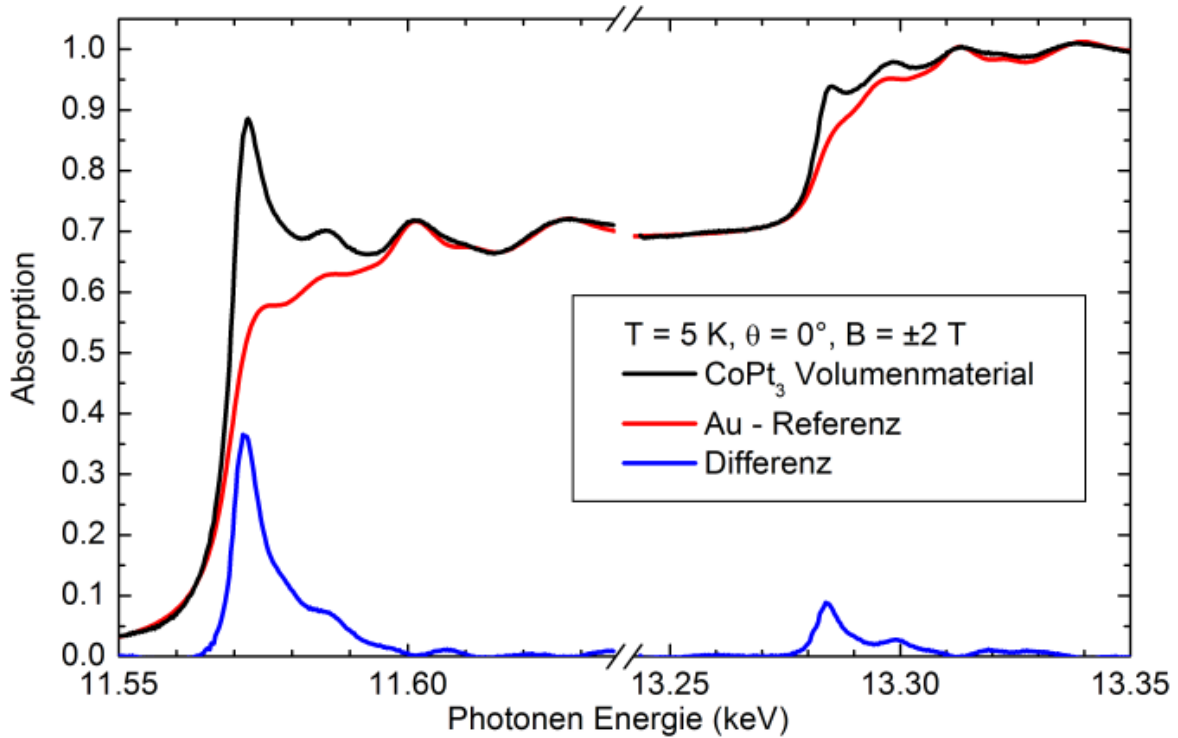


Abbildung 5.40: XAS-Spektrum von CoPt₃-Volumenmaterial (schwarze Linie) und Gold (rote Linie) an der Pt-L3- und L2-Kante, sowie die Differenz der beiden, so dass man ein CoPt₃-Spektrum (blaue Linie) ohne EXAFS-Oszillationen erhält.

Kobalt. Für die Werte von Platin stellt sich die Situation anders dar. Für das Spinnmoment ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gemessenen. Bemerkenswert bleibt jedoch die Tatsache, dass die Spektren aus den Bandstrukturrechnungen Werte für μ_L und μ_S beinhalten, die von den anschließend per Summenregeln aus diesen Spektren ermittelten, abweichen. Dies deutet darauf hin, dass die Anwendung der Summenregeln Fehler im Bereich von 10-15% generieren kann. Die angegebenen Fehlerbalken in Tabelle 5.6 wurden ermittelt, indem die Integration mit verschiedenen Integrationsgrenzen durchgeführt wurde, so erhält man einen Eindruck von der maximal möglichen Abweichung.

Mit Hilfe der phänomenologischen Gleichung

$$\frac{\mu_L}{\mu_S} = \frac{0.25\mu_L^{Co} + 0.75\mu_L^{Pt}}{0.25\mu_S^{Co} + 0.75\mu_S^{Pt}} = \frac{g - 2}{2} \quad (5.30)$$

hat man nun die Möglichkeit, das mit XMCD gemessene Verhältnis aus Bahn- und Spinnmoment und den mit FMR gemessenen g-Faktor zu vergleichen. Dies ist in den Tabellen 5.5 und 5.6 aufgeführt. Es liegt der Schluss nahe, dass der mittels XMCD, durch die Auswertung von μ_L/μ_S mittels Gleichung 5.30, errechnete Wert für den g-Faktor zu groß eingeschätzt ist. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen: 1. Das Spinnmoment kann aufgrund der Asphärizität der Ladungsverteilung verändert sein, dieses wird nämlich kleiner, wenn der Dipoloperator in den Summenregeln negativ ist [74]. 2. Der *Total Electron*

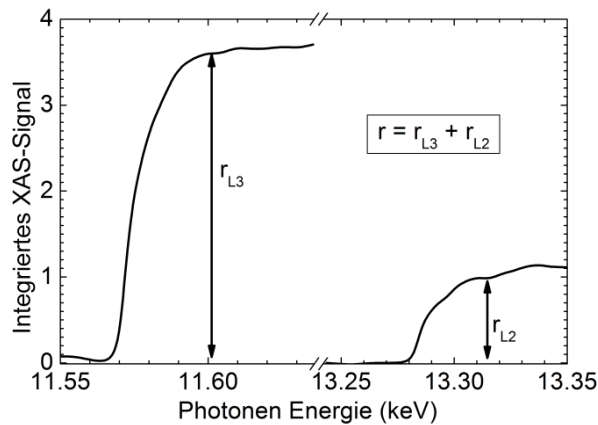


Abbildung 5.41: Integral des XAS-Spektrums an der Pt-Kante (blaue Linie in Abb. 5.40) zur Ermittlung der Größe r , die für die Anwendung der Summenregeln benötigt wird.

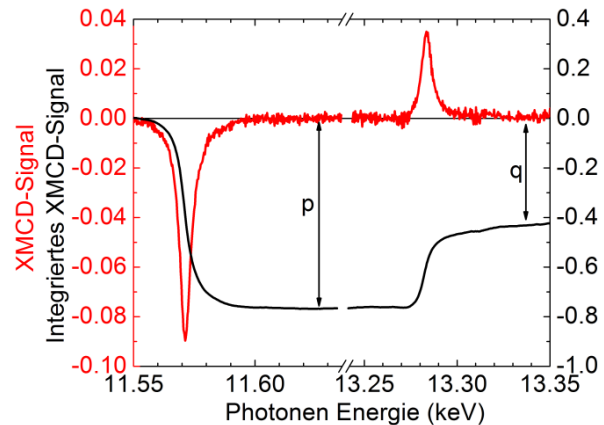


Abbildung 5.42: XMCD-Spektrum von CoPt_3 -Volumenmaterial an der Pt-L3- und L2-Kante.

Yield ist für Oberflächen sensitiver als für das Volumen, daher detektiert man die Oberflächenatome stärker, was zur Folge hat, dass das gemessene Bahnmoment größer erscheint als es tatsächlich ist.

Aus Tabelle 5.7 geht außerdem hervor, dass sich das Bahnmoment des Kobalts, sowie das Spin- und Bahnmoment des Platins an der Oberfläche verändert. Zwar wurden diese Momente in dieser Tabelle ohne *orbital polarization* berechnet, die für die Berücksichtigung der 2. Hund'schen Regel eingefügt werden müsste [75], dennoch lässt sich qualitativ abschätzen, welchen Einfluss die Oberflächenatome auf den g-Faktor haben. Mit Hilfe dieser Werte wird nun unter Benutzung von Gleichung 5.30 der g-Faktor berechnet, um tendenziell zu ermitteln, in welche Richtung die Änderung des g-Faktors geht, wenn man die Momente der Oberflächenatome berücksichtigt. Um diesen Effekt einfließen zu lassen, wird zunächst der g-Faktor der Volumenatome (0te Lage) und dann der g-Faktor der Oberflächenatome (8te Lage) errechnet und diese dann mit einer Gewichtung 70:30 zusammenaddiert, da sich bei den CoPt_3 -Partikeln mit 4 nm Durchmesser ca. 30% der Atome an der Oberfläche befinden. Als Ergebnis erhält man einen gesamten g-Faktor von $g=2.152$, dieser ist um rund 3% größer als der für reine Volumenatome. Daraus folgt, dass die Oberflächenatome eine Erhöhung des g-Faktors bewirken. Dafür ist im Wesentlichen die Änderung der Bahnmomente verantwortlich, wie die Abbildung 5.43 zeigt, in der die Bahnmomente von Kobalt und Platin in Abhängigkeit von der Atomlage geplottet sind. Außerdem entnimmt man Tabelle 5.5, dass eine Vergrößerung der Gitterkonstante ebenfalls zu einem vergrößerten g-Faktor führt. Das führt zur Schlussfolgerung, dass die Bestimmung des g-Faktors mittels XMCD zu hohen Werten führt, da die oberflächensensitive Methode des Röntgen-Zirkular-Dichroismus nicht das gesamte Partikel erfasst.

n-te Lage	Co		Pt	
	μ_S	μ_L	μ_S	μ_L
0	2.0583	0.0532	0.2102	0.0476
1	2.0655	0.0545	0.2125	0.0482
2	2.0609	0.0539	0.2112	0.0481
3	2.0590	0.0522	0.2119	0.0478
4	2.0581	0.0525	0.2100	0.0473
5	2.0559	0.0535	0.2102	0.0488
6	2.0701	0.0508	0.2202	0.0486
7	2.0454	0.0575	0.2213	0.0586
8	2.0671	0.1067	0.1475	0.0344

Tabelle 5.7: Spin- und Bahnmoment von Co und Pt in einem halbunendlich ausgedehnten Kristall vom Volumenatom (0te Lage) bis zum Oberflächenatom (8te Lage), berechnet von *Ebert et al.*. Die Werte weichen von denen aus Tabelle 5.5 ab, da hier keine *orbital polarization* in die Rechnung einging, die die 2 Hund'sche Regel berücksichtigt [75].

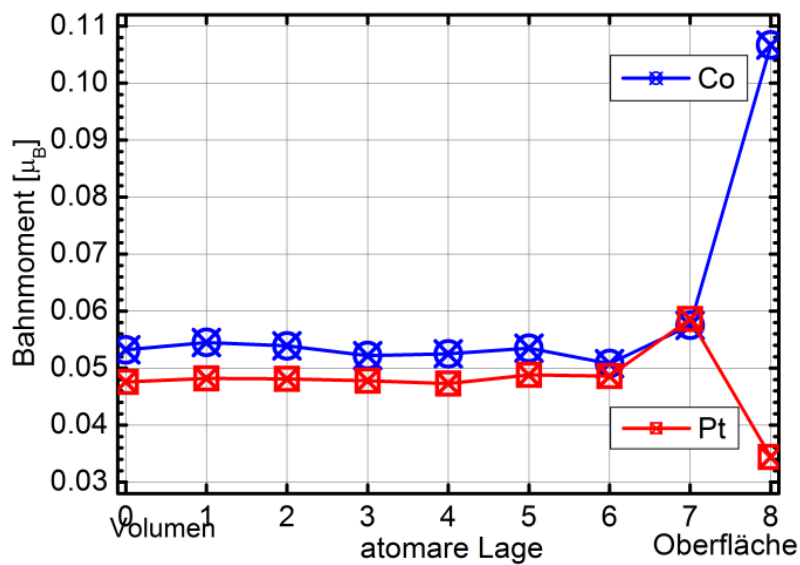


Abbildung 5.43: Bahnmoment von Kobalt und Platin vom Volumenatom zum Oberflächenatom nach Tabelle 5.7

6 Diskussion und Ausblick

Aus dem Vergleich von Nanopartikeln und Volumenmaterial zeigen sich unmittelbar die veränderten Eigenschaften, die durch eine Reduktion der Größe eines Materials auf Nanometerbereiche bewirkt werden. So ist es praktisch nicht möglich eine Oxidation der Oberfläche zu verhindern, bzw. deren Einfluss zu vernachlässigen. Charakteristische Systemeigenschaften, die den Magnetismus des Systems beschreiben, ändern sich bei Nanopartikeln im Vergleich zum Volumenmaterial, bzw. metallischer Filme. So unterliegen sowohl der g-Faktor als auch das Dämpfungsverhalten Änderungen, die allein auf die Skalierung in den Nanometerbereich zurückzuführen sind. Die Nanopartikel liegen in einem Polymer gelöst vor und haben räumlich verteilte Anisotropieachsen. Die sehr hohe Verdünnung (0.08-vol%) bewirkt einen Abstand zwischen den Partikeln, der dreifach größer ist als deren Durchmesser. Der g-Faktor ist gegenüber dem der metallischen Filme um 2% erhöht. Gegenüber dem Volumenmaterial lässt sich keine quantitative Aussage treffen, da der g-Faktor hier mit einem Fehlerbalken von 5% behaftet ist. Die Ursache für die Vergrößerung kann in verschiedenen Faktoren liegen:

1. Aufgrund der Aufweitung des Gitters in den Nanopartikeln kann der g-Faktor vergrößert sein. Dies wird durch theoretische Rechnungen unterstützt: Bei einer Gitteraufweitung um 1% erhöht sich der g-Faktor um rund 2.5%.
2. Die Partikel weisen gegenüber dem Volumenmaterial eine sehr große Oberfläche auf: Sie beträgt 36% von der Gesamtzahl der Atome in einem Partikel. Diese Oberfläche ist zudem oxidiert. Berücksichtigt man diese Tatsache, so erhöht sich der g-Faktor um rund 3% gegenüber dem von reinen Volumenatomen. Dies ist wohl auf die Erhöhung des Bahnmomentes des Kobalts zurückzuführen, das an den Oberflächenatomen eine Steigerung um bis zu 100% erfährt.

Die Ermittlung des g-Faktors mit Hilfe der aus XMCD-Spektren gewonnenen Spin- und Bahnmomente muss als ungenau bezeichnet werden. Sowohl der Einfluss des Dipoloperators in den Summenregeln kann nicht quantifiziert werden, als auch die Summenregeln selbst liefern Ergebnisse, deren Genauigkeit mit höchstens 10% angegeben werden kann. Bei der Ermittlung des g-Faktors bleibt die frequenzabhängige ferromagnetische Resonanz die Methode mit der höchsten Präzision. Insbesondere ist die Art der Modifikation der Gleichung $\frac{\mu_L}{\mu_S} = \frac{g-2}{2}$ für Legierungen nicht eindeutig geklärt. Um die Effekte, die durch die Oberflächenoxidation verursacht werden, ausschließen zu können, benötigt man ein Herstellungsverfahren, bei dem die Zufuhr von Sauerstoff komplett unterbunden wird, sowie die Einbettung der Partikel in ein Polymer, durch das kein Sauerstoff diffundieren kann, bzw. den Einschluss der gesamten Probe in eine Glasphiole.

Der aus der Abhängigkeit der Linienbreite der Absorptionsspektren von der Frequenz ermittelte Dämpfungsfaktor ist ebenfalls Änderungen unterworfen, deren Ursache in den spezifischen Eigenschaften von

Nanopartikeln und auch in den Eigenschaften des vorliegenden Systems liegt. Eine Verbreiterung der Linien wird nicht allein durch die langsame Relaxationszeit des Magnetisierungsvektors verursacht, sondern auch durch dessen thermische Fluktuationen. Diese sind umso stärker, je höher die Temperatur oberhalb der Blocking-Temperatur liegt (hier: $T_B = 12$ K). Alle frequenzabhängigen Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen, somit ist eine artifizielle Verbreiterung der Linien nicht auszuschließen. Die frequenzabhängigen Messungen, die zur Ermittlung des Dämpfungsfaktors dienen sollen, sollten daher stets bei tiefen Temperaturen, das heißt unterhalb der Blocking-Temperatur, durchgeführt werden, was bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit nicht möglich war. Des Weiteren konnte durch theoretische Simulationen gezeigt werden, dass die räumliche Verteilung der Anisotropieachsen eine Verbreiterung der Absorptionslinien verursacht. Diese ist umso größer, je stärker die magnetokristalline Anisotropieenergiedichte ist. Zur eindeutigen Quantifizierung dieses Effektes benötigt man ein Probensystem bei dem

1. wie im vorliegenden die Dipol-Dipol-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann und
2. eine komplett parallele Ausrichtung aller uniaxialen Anisotropieachsen der Partikel zum Vergleich mit einer Probe, deren Anisotropieachsen nicht ausgerichtet sind.

Die mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke ermittelte effektive Anisotropie beträgt $K_{eff} = 6.1 \pm 0.5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ bei $T < T_B$. Setzt man die Sättigungsmagnetisierung des Volumenmaterials von $M = 420 \text{ kA/m}$ an, so erhält man im in der Einleitung eingeführten Stabilitäts-Plot einen Punkt der unterhalb der dargestellten Skala liegt ($0.61 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ bei $1.764 \cdot 10^5 (\text{emu/cm}^3)^2$). Das bedeutet, dass CoPt₃-Nanopartikel als magnetisches Speichermedium nicht in Frage kommen. Diese Ergebnisse liefern also die Grundlage für zukünftige interessante Experimente. Insbesondere ist dabei eine stärkere Kontrolle über die Ausrichtung der uniaxialen Anisotropieachsen wünschenswert. Des Weiteren sollte es möglich sein, die Magnetisierung und das Resonanzfeld einzelner Partikel zu messen, ohne dabei auf Hilfsmittel wie die Mittelung der Magnetisierung über das gesamte Partikelensemble zurückzugreifen. Ortsaufgelöste Methoden bilden hierfür den Zugang zu solchen Experimenten, allerdings sind die technischen Möglichkeiten bisher auf Strukturen mit mehr als 100nm Größe beschränkt.

6.1 strukturelle und magnetische Daten von CoPt_3

Allgemeine Daten: Dichte: $\rho_{\text{CoPt}_3} = 18,6 \text{ g/cm}^3$, Atommassen: Co: 58.93, Pt: 195.1, CoPt_3 : 161.05

Herstellung	Nanopartikel	Film	Volumenmaterial
	nasschemisch, eingebettet in Polymer (0.08-vol%)	aufgedampft auf Quarz bei $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$	legiert im Lichtbogenofen
Dicke / Durchmesser / Kristallitgröße	$\langle d \rangle = 4.04 \text{ nm}$, $d_{mp} = 4.04 \text{ nm}$, $\sigma = 0.15$, monokristallin	20 nm und 40 nm, Kristallitgröße: $95 \pm 6.5 \text{ nm}$, polykristallin	$m = 2.5766 \text{ g}$, Kristallitgröße: $48.5 \pm 6.5 \text{ nm}$, polykristallin
Gitterkonstante a	$0.389 \pm 0.003 \text{ nm}$	$0.387 \pm 0.003 \text{ nm}$	$0.387 \pm 0.003 \text{ nm}$
T_C	$473 \pm 20 \text{ K}$	$450 \pm 20 \text{ K}$	$450 \pm 20 \text{ K}$
T_B	12 K	—	—
Magnetisierung($T=0$)	—	—	$420 \pm 3 \cdot 10^3 \text{ A/m}$
magnetisches Moment($T=0$)	$8 \pm 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ Am}^2$	—	—
g-Faktor	2.225 ± 0.012 , 2.152^*	2.18 ± 0.02	2.12 ± 0.1
Dämpfungsparameter α ($T=300 \text{ K}$)	$0.27 \pm 0.01^{**}$	0.12 ± 0.01	0.09 ± 0.01
inhomogener Anteil in $\Delta B_{pp}(\nu_0)$ ($T=300 \text{ K}$)	$0.041 \pm 0.004 \text{ T}$	$0.020 \pm 0.004 \text{ T}$	$0.182 \pm 0.004 \text{ T}$
M_{eff} ($T=300 \text{ K}$)		-0.624 T (20nm), -0.658 T (40 nm)	$0.625 \pm 0.025 \text{ T}$
K_{eff} ($T = 2K$)	$6.1 \pm 0.5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$		

Tabelle 6.1: Strukturelle und magnetische Daten von CoPt_3 .

(** Vergrößerung aufgrund thermischer Fluktuationen, vgl. Abschnitt 5.3.4;

* unter Berücksichtigung von Oberflächeneffekten)

A Anhang

A.1 Linienformen

Zur Ermittlung der Parameter wie Resonanzfeld B_{res} , die peak-to-peak-Linienbreite ΔB_{pp} bzw. Halbwertsbreite $\Delta B_{1/2}$ sowie der Fläche A unter der Absorptionslinie, die proportional zur Anzahl der Spins ist, müssen die Messdaten gefittet werden. In dieser Arbeit werden vor allem das Resonanzfeld und die Linienbreite ausgewertet, welche Informationen über den g-Faktor und die Relaxationszeit τ liefern. Hierzu wurde die Lorentzlinie bzw. deren Ableitung benutzt. Spektren von Volumenproben zeigen eine Dyson-Form. Ebenso wird häufig die Gauß-Form angewendet. Alle drei Funktionen sollen im Folgenden diskutiert werden, da allein die Linienform schon Informationen über den Zustand der Probe liefert. So zeigten *Kliava et al.*, dass nicht nur die Größenverteilung von Partikeln Einfluss auf die Resonanz hat, sondern auch die Form, insbesondere die Formenverteilung der Partikel [76].

A.1.1 Die Lorentzfunktion

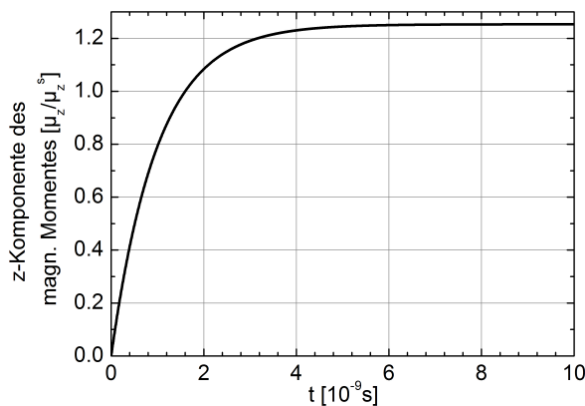


Abbildung A.1: Die z-Komponente des magnetischen Momentes relaxiert nach Abschalten der Mikrowelle in seine Gleichgewichtsposition. Hier mit dem Parameter $T_1 = 1 \cdot 10^{-9} \text{ s}$

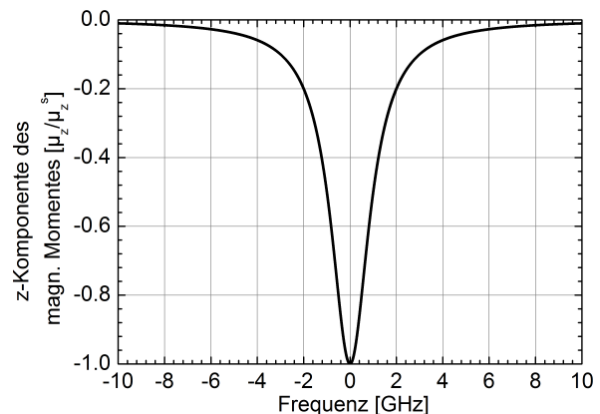


Abbildung A.2: Die Fouriertransformierte des zeitlichen Verhaltens der z-Komponente des magnetischen Momentes, Abb. A.1, ist eine *Lorentz-funktion*. Hier ist die z-Komponente des magnetischen Momentes über der Frequenz aufgetragen.

Betrachtet man die z-Komponente eines magnetischen Momentes unter Einfluss einer Mikrowelle und im statischen Feld, so wird dieses zur Zeit $t = 0$ ausgelenkt und präzediert um die Feldachse. Die Rück-

kehr des magnetischen Momentes in die Gleichgewichtslage wird bestimmt durch T_1 (vgl. Abb. 3.11). Die zeitliche Änderung der z-Komponente folgt dabei einem Exponentialgesetz.

$$\mu_z(t) = \mu_z^s \sqrt{\pi/2} \left[1 - e^{-|t|/T_1} \right] \quad (\text{A.1})$$

Dabei wird nur der Betrag der Zeit t betrachtet (Abb. A.1). Die Fourier-Transformation dieser Funktion, das heißt die Transformation in den Frequenzraum, zeigt Abb. A.2. Die Rechnung wurde mit $T_1 = 1 \cdot 10^{-9}\text{s}$ durchgeführt. Die Fouriertransformierte lautet:

$$\mu_z(\omega) = \frac{T_1}{1 + \omega^2 T_1^2} \quad (\text{A.2})$$

Dies ist von der Form her eine Lorentzkurve, die Frequenz ω kann mit Hilfe der Resonanzbedingung, Gleichung 3.27, in ein Feld umgerechnet werden. In Abb. A.2 ist die Intensität über der Frequenz aufgetragen. In einem FMR-Experiment misst man die Absorption der Mikrowellenleistung, das heißt der Graph in Abb. A.2 ist dann an der x-Achse gespiegelt. Der Normierungsfaktor in Gleichung A.1 sorgt dafür, dass nach der Fouriertransformation die maximale Intensität $I = 1$ ist. In [28] S. 460ff. findet sich ein anderer Ansatz zur Herleitung der Linienform. Dort ergibt sich direkt eine Form, in der die Amplitude, das Resonanzfeld und die Linienbreite als Parameter in die Lorentzfunktion eingehen:

$$L(B) = \frac{2A}{\pi \Delta B_{1/2}} \cdot \frac{1}{1 + [(B - B_{res})/0.5\Delta B_{1/2}]^2} \quad (\text{A.3})$$

Hier ist A die Fläche unter der Absorptionslinie, $\Delta B_{1/2}$ die volle Breite bei halben Maximum und B_{res} das Resonanzfeld. Der Vergleich mit Gleichung A.2 und 3.43 zeigt, dass $\Delta B_{1/2} \propto \frac{1}{T_1} \propto \alpha$ ist. $\Delta B_{1/2}$ unterscheidet sich vom Abstand der Wendepunkte, das heißt von der peak-to-peak-Linienbreite ΔB_{pp} in der Ableitung der Lorentzlinie, um den Faktor $\sqrt{3}$:

$$\Delta B_{1/2} = \sqrt{3} \Delta B_{pp} \quad (\text{A.4})$$

Die Ableitung der Lorentzkurve, die in dieser Arbeit zum Fitten der FMR-Linien benutzt wurde, lautet demnach:

$$\frac{dL(B)}{dB} = \frac{-16\sqrt{3}A}{2\pi \Delta B_{pp}^2} \cdot \frac{B - B_{res}/0.5\Delta B_{pp}}{\{3 + [(B - B_{res})/0.5\Delta B_{pp}]^2\}^2} \quad (\text{A.5})$$

Diese Gleichung kann stets bei homogener Linienverbreiterung angewendet werden, das heißt bei Proben, die keine Kristalldefekte haben und monokristallin sind. Des Weiteren sind zwischen den Partikeln, die in dieser Arbeit mittels FMR gemessen wurden, Wechselwirkungen vernachlässigbar. Das bedeutet, dass die einzelnen magnetischen Momente keinen weiteren äußeren Einflüssen unterliegen.

A.1.2 Die Gaußfunktion

Bei inhomogener Linienverbreiterung wird die Gaußfunktion zum Fitten benutzt. Ursache für inhomogene Verbreiterung kann zum Beispiel eine polykristalline Probe sein, da hier jeder einzelne Kristallit aufgrund der variierenden Orientierungen ein anderes Dämpfungsverhalten sowie über die Probe inhomogene Felder zeigt. Somit kann sich nicht nur die Linienbreite sondern auch die Linienform ändern.

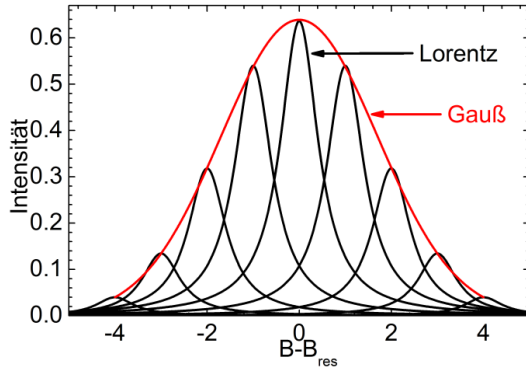


Abbildung A.3: Die Einhüllende mehrerer überlagerter Lorentzlinien ist eine Gausslinie.

Allgemein wird die Linienform gaußartig, wenn mehrere Lorentzlinien überlagert werden, so auch zum Beispiel bei nicht aufgelöster Feinstruktur im FMR-Spektrum (vgl. Abb. A.3).

Nach [28] lautet die Gaußfunktion, die die nötigen Parameter zum Fitten einer FMR-Linie enthält:

$$G = \frac{A}{\sqrt{2\pi} \cdot 0.5\Delta B_{pp}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{B - B_{res}}{\Delta B_{pp}} \right)^2 \right] \quad (\text{A.6})$$

Hier ist A die Fläche unter der Absorptionslinie, ΔB_{pp} die peak-to-peak-Linienbreite und B_{res} das Resonanzfeld. Der Faktor zwischen Abstand der Wendepunkte und der Halbwertsbreite in der Gaußkurve beträgt $\sqrt{2 \ln 2}$. Die peak-to-peak-Linienbreite berechnet sich demnach aus der Halbwertsbreite mit: $\Delta B_{1/2} = \sqrt{2 \ln 2} \Delta B_{pp}$. Die Ableitung dieser Gaußfunktion lautet [28]:

$$\frac{dG(B)}{dB} = \frac{-A}{\sqrt{2\pi} \cdot (0.5\Delta B_{pp})^2} \cdot \frac{B - B_{res}}{0.5\Delta B_{pp}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{B - B_{res}}{0.5\Delta B_{pp}} \right)^2 \right] \quad (\text{A.7})$$

A.1.3 Die Dysonfunktion

Bei FMR-Spektren von metallischen Volumenproben ist der *Skin-Effekt* zu beachten. Mit der Skintiefe δ ist der Bereich in der Oberfläche der Probe gemeint, in den die Mikrowellenstrahlung eindringt. Die Breite der Absorptionslinie wird dadurch nicht beeinflusst, wohl aber die Form [77]. Für Proben, die wesentlich größer sind als ihre Skintiefe, wird die Linienform asymmetrisch und bekommt eine charakteristische Form. Solche Linien nennt man *Dyson-Linien* nach *F. J. Dyson*. *G. Feher* und *A. F. Kip* wendeten die Theorie von Dyson an Spektren von verschiedenen Metallen an [78]. Die wichtigsten Parameter, neben Linienbreite und Resonanzfeld, in der Theorie von Dyson sind in Tabelle A.1 aufgeführt. Der für diese Arbeit wichtige Fall sind Volumenproben, für die gilt: $T_T \gg T_2$, $T_T \gg T_D$, das heißt die Probe ist dicker als ihre Skintiefe und hat ein beliebiges $R^2 = T_D/T_2$. Diese Bedingung ist für hinreichend dicke Proben immer erfüllt. Für die in der Probe absorbierte Mikrowellenleistung geben *G. Feher* und *A. F. Kip* folgenden Ausdruck an:

$$P = \left[\frac{\omega B_1^2}{4} \delta A \omega_0 \chi_0 T_2 \right] \frac{T_D}{2T_2} \left\{ \frac{R^4(x^2 - 1) + 1 - 2R^2x}{[(R^2x - 1)^2 + R^4]^2} \cdot \left(\frac{2\xi}{\sqrt{R(1+x^2)}} + R^2(x+1) - 3 \right) + \frac{2R^2 - 2xR^4}{[(R^2x - 1)^2 + R^4]^2} \cdot \left[\frac{2\eta}{\sqrt{R(1+x^2)}} + R^2(x-1) - 3 \right] \right\} \quad (\text{A.8})$$

T_D :	Zeit, die ein Elektron benötigt, um durch die Skintiefe zu diffundieren
T_1 :	Elektron-Spin Relaxationszeit
T_2 :	Elektron-Phonon Relaxationszeit
T_T :	Zeit, die ein Elektron benötigt, um die gesamte Probe zu durchqueren
x :	$T_2(\omega - \omega_0)$
ξ :	(Vorzeichen von x) $\sqrt{\sqrt{1+x^2}-1}$
η :	$\sqrt{\sqrt{1+x^2}+1}$
R :	$\sqrt{\frac{T_D}{T_2}}$
δ :	$\sqrt{\frac{c}{2\pi\sigma\omega}}$ (klassische Skintiefe)
A :	Oberfläche der Probe
B_1 :	Modulationsamplitude
ω :	$\frac{g\mu_B B}{\hbar}$

Tabelle A.1: Die Parameter und Abkürzungen der Dyson-Funktion

[77,78] Die Autoren aus [78] geben noch zwei weitere wichtige Fälle für das Verhältnis von $R = \sqrt{T_D/T_2}$ an.

1. $R \rightarrow 0$. Dies ist der Fall für Proben mit hoher Leitfähigkeit ($T_D \ll 1$) und kleiner Linienbreite ($T_2 \gg 1$).

2. $R \rightarrow \infty$ für Proben mit schlechter Leitfähigkeit ($T_D \gg 1$) und großer Linienbreite ($T_2 \gg 1$). Diese sind in Abb. A.4 dargestellt (entnommen aus [78]).

Für sehr dünne Proben ergibt sich der einfachste Fall: $T_T \ll T_D$, das heißt die Zeit, die ein Elektron zum Durchqueren der gesamten Probe braucht ist viel kleiner als die Zeit, die das Elektron für das durchqueren der Skintiefe benötigt. Es ergibt sich in diesem Fall eine Lorentzlinie:

$$P = \frac{\omega B_1^2}{4}(V)\omega_0\chi_0T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2T_2^2} \quad (\text{A.9})$$

Ob man nun eine „Dyson-artige“ Absorptionslinie erhält, hängt von der Probendicke ab *und* natürlich vom verwendeten Material. Die Eindringtiefe der Mikrowelle hängt von der Permeabilitätszahl und der elektrischen Leitfähigkeit ab:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\sigma}} \quad (\text{A.10})$$

Für ferromagnetische Materialien ist der Realteil der Oberflächenimpedanz entscheidend für die Eindringtiefe:

$$\delta_{\text{magn.}} = \frac{\varepsilon\delta}{\Re(Z)} \quad (\text{A.11})$$

Die Abhängigkeit von der Oberflächenimpedanz sorgt zusätzlich dafür, dass die Eindringtiefe bei Resonanz weiter verringert wird. Eine Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit und deren Einfluss auf die Resonanzlage der Spektren ist aufgrund der sehr komplexen Ausdrücke analytisch nicht möglich [66]. Alle hier beschriebenen Fälle gelten für $T_T \ll T_D$ bzw. $T_T \gg T_D$. Wie in Abschnitt 5.3.3 gezeigt wird, handelt es sich bei den vorliegenden CoPt₃-Volumenproben um solche mit geringer elektrischer Leitfähigkeit. Außerdem zeigt die Frequenzabhängigkeit der Linienform, dass

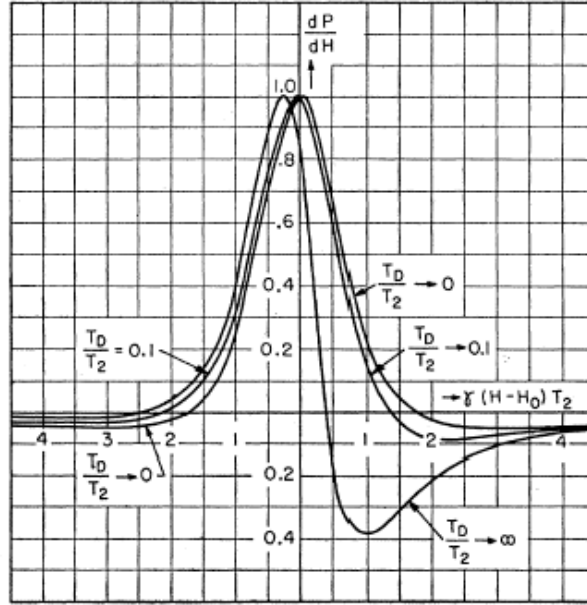


Abbildung A.4: Ableitung der Absorptionslinien für Volumenproben aus [78]. Dargestellt sind die Fälle für $R \rightarrow 0$, $R \rightarrow \infty$ und $R \rightarrow 0.1$

die Diffusionszeit T_D etwa in der Größenordnung der Zeit T_T liegt. Dieser Fall ist jedoch nicht durch die von *Feher* und *Kip* diskutierten Funktion abgedeckt.

Eine einfachere Möglichkeit ist die Verwendung einer abgeleiteten Lorentz-Funktion, an die ein Polynom 2. Grades mit einem Parameter multipliziert wird. Für die Ableitung der absorbierten Leistung ergibt sich dann:

$$\frac{dP}{dx} = A \cdot \left[\frac{b - 2x - bx^2}{(1 + x^2)^2} \right] \quad (\text{A.12})$$

mit $x = (B - B_{res})/\Delta B_{1/2}$. B_{res} ist das Resonanzfeld, B das angelegte Magnetfeld, $\Delta B_{1/2}$ ist die Linienbreite bei halber Höhe der Absorptionslinie. b ist definiert durch $P \propto b\chi' + \chi''$. Für $b = 0$ ergibt sich reine Absorption, die Absorptionslinie ist dann eine Lorentz-Kurve. Für $b \neq 0$ gewinnt der dispersive Anteil χ' der Energieabsorption an Bedeutung, so dass die Absorptionslinie nicht mehr punktsymmetrisch an der Stelle B_{res} ist. Nun tritt grundsätzlich bei jeder FMR-Messung Dispersion auf, wird jedoch nicht direkt gemessen, da technisch bedingt nur der absorptive, das heißt imaginäre Teil der komplexen Suszeptibilität detektiert wird. Dennoch kann auf indirektem Weg die Absorption durch die Dispersion beeinflusst werden. Die in dieser Arbeit an 40nmCoPt₃-Filmen gemessenen Resonanzspektren zeigen im Gegensatz zum Volumenmaterial keine Dyson-Profil. Das deutet darauf hin, dass die Schichtdicke der Filme die Skintiefe noch nicht überschritten hat. Die Absorption kann zwar von der Dispersion beeinflusst werden, aber die Bestimmung der Grenzfälle für b lässt keine Systematik erkennen.

A.2 Formeln für die freie Energiedichte in kubischer Symmetrie

In diesem Abschnitt werden die Ausdrücke für die freie Energiedichte F für kubische Systeme in verschiedenen Kristallorientierungen zusammengefasst. Die Formanisotropie, die in Kap. 3.2 diskutiert wurde, wird hier vernachlässigt, da sie unabhängig von der Kristallorientierung nur einen Term $\propto \cos^2 \theta$ beiträgt.

Die freie Energiedichte für kubische Systeme ist allgemein:

$$F_{kub} = K_4 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2) + K_6 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2) + K_8 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2)^2 + \dots \quad (\text{A.13})$$

$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ sind die Richtungskosinus, d. h. die Projektionen der Magnetisierung auf die kristallographische [100]-, [010]-, bzw. [001]-Achse. Für die drei kristallographischen Grundebenen - (100)-, (110) - und (111)-Ebene - ändern sich die Ausdrücke für die α_i , so dass die Ausdrücke für F_{kub} sich ebenfalls ändern. Sie spiegeln dann die Symmetrie der entsprechenden Ebene wider. Im folgenden sollen die Ausdrücke für F_{kub} bezüglich der drei oben genannten kristallographischen Grundebenen diskutiert werden. Dabei wird zuerst der jeweilige Ausdruck für F_{kub} bei beliebiger Stellung der Magnetisierung relativ zu den drei Ebenen abgeleitet. Hierbei wird jeweils nur der K_4 -Term der Glg. A.13 betrachtet, der in den meisten Fällen den größten Beitrag zur magnetischen Anisotropie liefert. Danach wird der Spezialfall behandelt, dass die Magnetisierung stets auf die jeweilige Ebene beschränkt ist und sich nur innerhalb dieser bewegt. Dieser Fall liegt z.B. immer dann vor, wenn die meist große Formanisotropie die Magnetisierung in die Ebene dreht.

(100)-Ebene Es gilt hier in Polarkoordinaten $\alpha_x = \sin \theta \cos \varphi$, $\alpha_y = \sin \theta \sin \varphi$, $\alpha_z = \cos \theta$. Der Winkel θ wird dabei gegen die z-Achse ([100]-Richtung), der Winkel φ gegen die x-Achse ([100]-Richtung) des in Abb. A.5 gezeigten (x, y, z) -Koordinatensystems gemessen. Damit folgt:

$$\begin{aligned} F_{100} &= K_4 (\sin^2 \theta \cos^2 \varphi \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \cos^2 \theta) \quad (\text{A.14}) \\ &= K_4 (\sin^2 \theta \cos^2 \theta + \sin^4 \theta \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi) \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck kann noch etwas umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} F_{100} &= K_4 (\sin^2 \theta \cos^2 \theta + \sin^4 \theta \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi) \quad (\text{A.15}) \\ &= K_4 [\sin^2 \theta (1 - \sin^2 \theta) + \sin^4 \theta \cos^2 \varphi (1 - \cos^2 \varphi)] \\ &= K_4 [\sin^2 \theta - \sin^4 \theta (\cos^4 \varphi - \cos^2 \varphi + 1)] \\ &= K_4 \left[\sin^2 \theta - \sin^4 \theta \left(\frac{1}{8} \cos 4\varphi + \frac{1}{2} \cos 2\varphi + \frac{3}{8} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2\varphi \right) \right] \\ &= K_4 \sin^2 \theta - \frac{1}{8} K_4 (\cos 4\varphi + 7) \sin^4 \theta \end{aligned}$$

Damit ergibt sich der Ausdruck, der bereits in Kap. 3.2 beschrieben wurde.

(110)-Ebene Um einen Ausdruck für F im Falle eines kubischen Kristalls mit (110)-Orientierung zu erhalten, muss man das (x, y, z) -Koordinatensystem, in dem die Achsen parallel zu den {100}-Richtungen liegen, drehen, so dass ein neues (x', y', z') -Koordinatensystem entsteht, in dem die z' -Achse die Senkrechte einer beliebigen {110}-Ebene ist. In Abb. A.5 ist diese Drehung beispielhaft für

	x	y	z
x'	$\cos 0^\circ = 1$	$\cos 90^\circ = 0$	$\cos 90^\circ = 0$
y'	$\cos 90^\circ = 0$	$\cos 45^\circ = 1/\sqrt{2}$	$\cos 135^\circ = -1/\sqrt{2}$
z'	$\cos 90^\circ = 0$	$\cos 45^\circ = 1/\sqrt{2}$	$\cos 45^\circ = 1/\sqrt{2}$

Tabelle A.2: Richtungskosinus zwischen (100) und (110)-Koordinatensystem

den Fall gezeigt, dass die z' -Achse parallel zur $[110]$ -Richtung ist. Auch jetzt gilt für die Richtungskosinus im gestrichenen Koordinatensystem wieder $\alpha_{x'} = \sin \theta \cos \varphi$, $\alpha_{y'} = \sin \theta \sin \varphi$, $\alpha_{z'} = \cos \theta$. θ wird gegen die z' -Achse ($[110]$ -Richtung), φ gegen die x' -Achse ($[100]$ -Richtung) gemessen. Für Glg. (A.13) benötigt man aber die Richtungskosinus bezogen auf das (x, y, z) -Koordinatensystem, d. h., man muss die Richtungskosinus im ungestrichenen Koordinatensystem durch diejenigen im gestrichenen ausdrücken. Abbildung A.5 entnimmt man die Richtungskosinus zwischen den Koordinatenachsen der beiden Systeme. Sie sind in Tab. A.13 zusammengefasst. Damit gilt dann $\alpha_x = \alpha_{x'} = \sin \theta \cos \varphi$, $\alpha_y = 1/\sqrt{2} \alpha_{y'} + 1/\sqrt{2} \alpha_{z'} = 1/\sqrt{2} (\sin \theta \sin \varphi + \cos \theta)$, $\alpha_z = -1/\sqrt{2} \alpha_{y'} + 1/\sqrt{2} \alpha_{z'} = 1/\sqrt{2} (-\sin \theta \sin \varphi + \cos \theta)$. Man erhält mit diesen Richtungskosinus durch Einsetzen in Glg. (??) den Ausdruck für F_{110} :

$$F_{110} = \frac{K_4}{4} \left(\cos^4 \theta + \sin^4 \theta [\sin^4 \varphi + \sin^2 (2\varphi)] + \sin^2 (2\theta) \left[\cos^2 \varphi - \frac{1}{2} \sin^2 \varphi \right] \right) \quad (\text{A.16})$$

Diese Gleichung beschreibt den gleichen Polarplot wie Glg. (A.15), nur ist dieser so gedreht, dass die $[110]$ -Richtung der Filmmormalen entspricht.

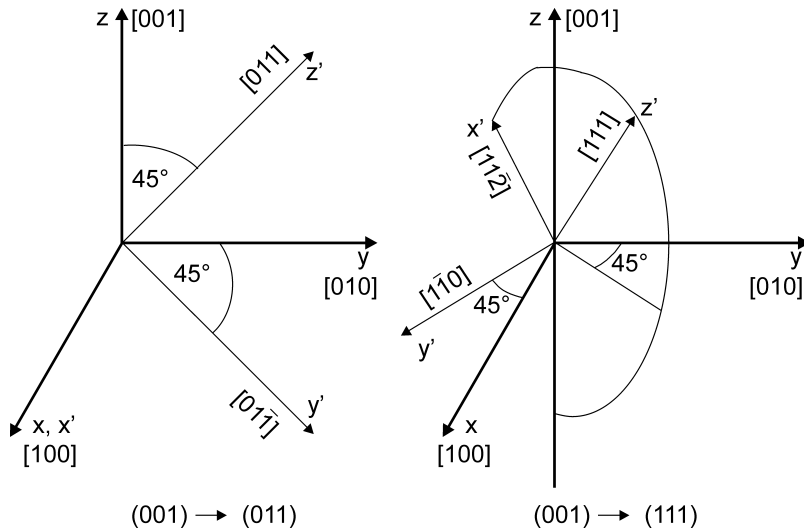


Abbildung A.5: Drehung des (100)-Koordinatensystems

(111)-Ebene Hier geht man in ein gedrehtes Koordinatensystem über $((x, y, z) \rightarrow (x', y', z'))$, in dem die z' -Richtung parallel zur $[111]$ -Richtung liegt (siehe Abb. A.5). θ wird gegen die z' -Achse ($[111]$ -Richtung), φ gegen die y' -Achse ($[1\bar{1}0]$ -Richtung) gemessen. Die Richtungskosinus zwischen neuen

und alten Koordinatenachsen sind in Tab. A.3 gegeben. Man erhält damit analog zur (110)-Ebene die Richtungskosinus des (x, y, z)-Systems ausgedrückt durch die α 's im gedrehten System zu:

$$\begin{aligned}
 \alpha_x &= -\frac{1}{\sqrt{6}} \alpha_{x'} + \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha_{y'} + \frac{1}{\sqrt{3}} \alpha_{z'} = -\frac{1}{\sqrt{6}} \sin \theta \cos \varphi + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin \varphi + \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \theta \\
 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\cos \theta - \sqrt{2} \sin \theta \sin \left(\varphi + \left(\frac{\pi}{6} \right) \right) \right] \\
 \alpha_y &= -\frac{1}{\sqrt{6}} \alpha_{x'} - \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha_{y'} + \frac{1}{\sqrt{3}} \alpha_{z'} = -\frac{1}{\sqrt{6}} \sin \theta \cos \varphi - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin \varphi + \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \theta \\
 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\cos \theta - \sqrt{2} \sin \theta \cos \left(\varphi + \left(\frac{\pi}{3} \right) \right) \right] \\
 \alpha_z &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \alpha_{x'} + \frac{1}{\sqrt{3}} \alpha_{z'} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \sin \theta \cos \varphi + \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\cos \theta + \sqrt{2} \sin \theta \cos \varphi \right]
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

Der letzte Schritt folgt durch Benutzen der trigonometrischen Beziehungen für $\sin(x \pm y)$ und

	x	y	z
x'	$\cos 114,1^\circ = -1/\sqrt{6}$	$\cos 114,1^\circ = -1/\sqrt{6}$	$\cos 35,3^\circ = \sqrt{2}/\sqrt{3}$
y'	$\cos 45^\circ = 1/\sqrt{2}$	$\cos 135^\circ = -1/\sqrt{2}$	$\cos 90^\circ = 0$
z'	$\cos 54,7^\circ = 1/\sqrt{3}$	$\cos 54,7^\circ = 1/\sqrt{3}$	$\cos 54,7^\circ = 1/\sqrt{3}$

Tabelle A.3: Richtungskosinus zwischen (100) und (111)-Koordinatensystem

$\cos(x \pm y)$ sowie $\sin x \cos y \pm \cos x \sin y$ und $\cos x \cos y \mp \sin x \sin y \sin(\pi/6) = \cos(\pi/3) = 1/2$ und $\cos(\pi/6) = \sin(\pi/3) = \sqrt{3}/2$. Damit wird aus Glg. (A.13)

$$F_{111} = K_4 \left(\frac{1}{3} \cos^4 \theta + \frac{1}{4} \sin^4 \theta - \frac{\sqrt{2}}{3} \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi \right) \tag{A.18}$$

Abb. A.6 zeigt den Polarplot gemäß Glg. A.18 mit der [111]-Richtung als Filmnormale. Für $K_4 > 0$

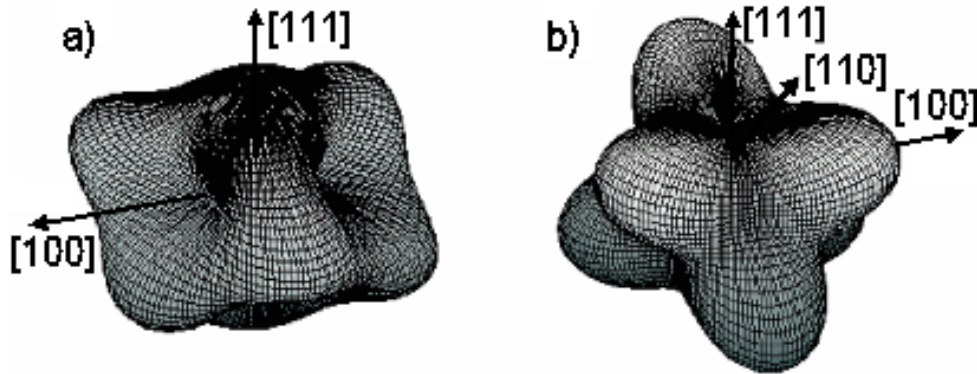


Abbildung A.6: Polarplot der freien Energie für einen kubischen Kristall in (111)-Orientierung, a) mit $K_4 > 0$ und b) $K_4 < 0$.

(Abb. A.6(a) bedeutet, dass die leichten Richtungen parallel zu den {100}-Richtungen liegen, für $K_4 < 0$

(Abb. A.6(b)) bilden die $\{111\}$ -Richtungen die leichten Richtungen. Außerdem sieht man, dass die freie Energie *in* der Probenebene isotrop ist.

A.3 Konstanten und Abkürzungen

α	Dämpfungskonstante		MAE	Magnetische Anisotropie Energie
AFM	Raster-Kraft-Mikroskopie		MFM	Magnet Kraft Mikroskopie
B _A	Anisotropiefeld		M _S	Sättigungsmagnetisierung
bcc	kubisch raumzentriert		PLMA	Polylaurylmetaacrylat
B _{res}	Resonanzfeldstärke		SAED	selected area electron diffraction
ΔB_{pp}	peak-to-peak Linienbreite		SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz		T ₁	longitudinale Relaxationszeit
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure		T ₂	transversale Relaxationszeit
FC	field cooled		T _B	Blocking-Temperatur
fcc	kubisch flächenzentriert		T _C	Curie-Temperatur
FMR	ferromagnetische Resonanz		T _D	Diffusionszeit
H _C	Koerzitivfeldstärke		T _{Ord}	Ordnungs-Temperatur
HRTEM	high resolution transmission electron microscopy		TEM	Transmission Elektronen Microscopie
K _u	uniaxiale Anisotropiekonstante		v _{krit}	kritisches Volumen
K _{eff}	effektive Anisotropie		XAS	Röntgen Absorptions Spectroskopie
K ₂	Anisotropiekonstante 2. Ordnung		XMCD	Magnetischer Röntgen-Zirkular-Dichroismus
K ₄	Anisotropiekonstante 4. Ordnung		XRD	Röntgendiffraktometrie
K ^S	Oberflächenanisotropie		ZFC	zero field cooled
K ^V	Volumenanisotropie			

Tabelle A.4: Konstanten und Abkürzungen

A.4 Größen und Einheiten in SI und cgs

Größe	Symbol	cgs	Umrechnungsfaktor	SI
Magnetische Flussdichte, Magnetische Induktion	B	Gauß (G)	10^{-4}	Tesla (T), Wb/m^2
Magnetischer Fluss	Φ	Maxwell (Mx), $\text{G} \cdot \text{cm}^2$	10^{-8}	Weber (Wb), Voltsekunde ($\text{V} \cdot \text{s}$)
Magnetische Potenzialdifferenz,	U, F	Gilbert (Gb)	$10/4\pi$	Ampere (A)
Magnetische Feldstärke, Magnetisierungskraft	H	Oersted (Oe), Gb/cm	$10^3/4\pi$	A/m
(Volumen) Magnetisierung	M	emu/cm^3	10^3	A/m
(Volumen) Magnetisierung	$4\pi\text{M}$	G	$10^3/4\pi$	A/m
Magnetische Polarisation,	J, I	emu/cm^3	$4\pi \cdot 10^{-4}$	T, Wb/m^2
(Massen) Magnetisierung	σ , M	emu/g	$1/(4\pi \cdot 10^{-7})$	Am^2/kg ; (Wbm/kg)
Magnetische Moment	m	emu erg/G	10^{-3}	Am^2 , J/T
Magnetische Dipolmoment	j	emu, erg/G	$4\pi \cdot 10^{-10}$	$\text{Wb} \cdot \text{m}$
(Volumen) Suszeptibilität	χ , κ	dimensionslos (emu/cm^3)	$-((4\pi)^2 \cdot 10^{-7})$	$\text{H}/\text{m}(\text{Wb}/(\text{Am}))$
(Massen) Suszeptibilität	χ_ρ , κ_ρ	cm^3/g , emu/g	$4\pi \cdot 10^{-3}$, $(4\pi)^2 \cdot 10^{-10}$	m^3/kg , $\text{H} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$
(Molare) Suszeptibilität	χ_{mol} , κ_{mol}	cm^3/mol , emu/mol	$4\pi \cdot 10^{-6}$, $(4\pi)^2 \cdot 10^{-13}$	m^3/mol , $\text{H} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$
Permeabilität	μ	dimensionslos	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H/m , $\text{Wb}/(\text{A} \cdot \text{m})$
Relative Permeabilität	μ_r	nicht definiert	—	dimensionslos
(Volumen) Energiedichte	W	erg/cm^3	10^{-1}	J/m^3
Entmagnetisierungsfaktor	D, N	dimensionslos	$1/4\pi$	dimensionslos

Tabelle A.5: Magnetische Größen in SI und cgs Einheiten

Literaturverzeichnis

- [1] X. Batlle and A. Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys. D*, 35:R15 – R42, 2002.
- [2] R. W. Chantrell, D. Weller, T. J. Klemmer, S. Sun, E. E. Fullerton. Model of the magnetic properties of FePt granular media. *J. Appl. Phys.*, 91(10):6866 – 6868, 2002.
- [3] A. Meier. *Strukturelle und magnetische Eigenschaften von CoPt₃-Nanostrukturen auf WSe₂*. PhD thesis, Fachbereich Physik, Universität Konstanz, 2001.
- [4] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzer. Temperature-dependent anisotropy effects on FMR and magnetization of FePt₂ and CoPt₃ nanocrystals. *J. Magn. Magn. Mat.*, 272-276:1559–1560, 2004.
- [5] T. Burkert, L. Nordström O. Eriksson, O. Heinonen. Giant Magnetic Anisotropy in Tetragonal FeCo Alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 93(2), 2004.
- [6] S. H. Charap, P.-L. Lu, and Y. He. *IEEE Trans. Magn.*, 33(978), 1997.
- [7] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller. Colloidal Synthesis and Self-Assembly of CoPt₃ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:11480–11485, 2002.
- [8] C. Antoniak, J. Lindner, and M. Farle. Magnetic anisotropy and its temperature dependence in iron-rich Fe_xPt_{1-x} nanoparticles. *Europhys. Lett.*, 70:250 – 256, 2005.
- [9] W.B. Pearson. *A Handbook of Lattice Spacing of Metals and Alloys*. Pergamon Press, London, 1964.
- [10] R.J. Lange, S.J. Lee, D.W. Lynch, P.C. Canfield, B.N. Harmon, S. Zollner. Ellipsometric and Kerr-effect studies of Pt₃-X (X=Mn,Co). *Phys. Rev. B*, 58(1):351, july 1998.
- [11] S. Stappert. *FePt-Nanopartikel aus der Gasphase: Herstellung, Struktur und Magnetismus*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [12] M. Farle. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers. *Rep. Prog. Phys.*, 61:755–826, 1998.
- [13] O. Michele. *Magnetisierungsexperimente an nanoskaligen Ferromagneten – Rolle der Wechselwirkung und Anisotropie* –. PhD thesis, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2004.

- [14] J. H. van Vleck. On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals. *Phys. Rev.*, 52:1178, 1937.
- [15] J. Lindner. *Ferromagnetische Resonanz an ultradünnen magnetischen Einfach- und Mehrfachlagen der 3d-Übergangsmetalle - Statik und Dynamik*. PhD thesis, Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, 2002.
- [16] Y. T. Millev, R. Skomski and J. Kirschner. Higher-order and next-nearest-neighbor Néel anisotropies. *Phys. Rev. B*, 58(10):6305 – 6315, 1998.
- [17] W. Grange, J.-P. Kappler, M. Maret, J. Vogel, A. Fontaine, F. Pétroff, G. Krill, A. Rogalev, J. Goulon, M. Finazzi, N. B. Brookes. Magnetocrystalline anisotropy in (111) CoPt₃ thin film with growth-induced chemical anisotropy investigated by x-ray magnetic circular dichroism. *J. Appl. Phys.*, 83(11):6617, june 1998.
- [18] C. Kittel. On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.*, 73(2):155–161, 1948.
- [19] P. Pouloupoulos, M. Angelakeris, E. Th. Papaioannou, N. K. Flevaris, D. Niarchos, M. Nyvlt, V. Prosser, S. Visnovsky, Ch. Mueller, P. Fumagalli, F. Wilhelm, A. Rogalev. Structural, magnetic, and spectroscopic magneto-optical properties aspects of Pt-Co multilayers with intentionally alloyed layers. *J. Appl. Phys.*, 94(12):7662, december 2003.
- [20] R.C. O’Handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley-Interscience, New York, 2000.
- [21] U. Wiedwald, J. Lindner, M. Spasova, Z. Frait, M. Farle. Effect on oxidic overlayer on the magnetism of Co nanoparticles. *Phas. Trans.*, 78(1 - 3):85 – 104, Januar - März 2005.
- [22] E.C. Stoner, F.R.S., E.P. Wohlfarth. A Mechanism of magnetic Hysteresis in heterogenous Alloys. *Phil. Trans. R. Soc.*, A-240(599):74, 1948.
- [23] S. V. Vonsovski. *Ferromagnetic Resonance*. Pergamon Press, 1966.
- [24] L. D. Landau, E. M. Lifshitz. Collected Papers of L. D. Landau. *Phys. Zs. Soviet Union*, 8(153), 1965. Referenz nach [23].
- [25] B. Heinrich. *Ultrathin Magnetic Structures - Fundamentals of Nanomagnetism*, volume 3. Springer, 2005.
- [26] F. Schreiber, J. Pflaum, Z. Frait, Th. Mühge, and J. Pelzl. Gilbert damping and g-factor in Fe_xCo_{1-x} alloy films. *Sol. Stat. Comm.*, 93(12):965–968, 1995.
- [27] M. Sparks. *Ferromagnetic-Relaxation Theory*. McGraw-Hill Book Company, 1964.
- [28] Charles P. Poole, Jr. *Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. John Wiley & Sons, 2 edition, 1983.

-
- [29] L. Baselgia, M. Warden, F. Waldner, Stuart L. Hutton, John E. Drumheller, Y. Q. He, P. E. Wigen, M. Maryško. Derivation of the resonance frequency from the free energy of ferromagnets. *Phys. Rev. B*, 38(4):2237 – 2242, 1988.
- [30] Dr. Anatoli Anisimov. *Anleitung zum Simulationsprogramm "Polar-Cubic"*, April 2004.
- [31] N. Bloembergen. On the Ferromagnetic Resonance in Nickel and Supermalloy. *Phys. Rev.*, 78(5):572–580, 1950.
- [32] N. Bloembergen, S. Wang. Relaxations Effects in Para- and Ferromagnetic Resonance. *Phys. Rev.*, 93:72 – 85, 1954.
- [33] A. Wachter, H. Hoerber. *Repetitorium Theoretische Physik*. Springer, 1998.
- [34] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette. Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt. *Phys. Rev. Lett.*, 75:152–155, 1995.
- [35] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan. X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetism. *Phys. Rev. Lett.*, 68(12):1943 – 1946, 1992.
- [36] R. Nakajima, J. Stöhr, Y.U. Idzerda. Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co and Ni. *Phys. Rev. B*, 59(9):6421 – 6429, 1999.
- [37] K. Fauth. How well does total electron yield measure x-ray absorption in nanoparticles? *Appl. Phys. Lett.*, 85(15):3271 – 3273, 2004.
- [38] <http://www.bessy.de/>.
- [39] <http://www.esrf.fr/>.
- [40] Edward A. Stern. Theory of extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, 10(8):3027–3037, Oktober 1974.
- [41] H. Wende. Recent advances in x-ray absorption spectroscopy. *Rep. Prog. Phys.*, 67:2105–2181, 2004.
- [42] J. Stöhr, H. König. Determination of Spin- and Orbital-Moment Anisotropies in Transition Metals by Angle-Dependent X-Ray Magnetic Circular Dichroism. *Phys. Rev. Lett.*, 75(20):3748 – 3751, 1995.
- [43] C. Ederer, M. Komelj, M. Fähnle. Magnetism in Systems with various dimensionality: A comparison between Fe and Co. *Phys. Rev. B*, 68(052402), 2003.
- [44] Elena V. Shevchenko. *Monodisperse magnetic alloy nanocrystals and their superstructures*. PhD thesis, Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg, 2003.
- [45] M. Hansen. *Constitution of binary alloys*. McGraw-Hill Book Company, 1958.

- [46] J. Häglund, A.F. Guillermet, G. Grimvall, M. Körling. Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. *Phys. Rev. B*, 48:11685 – 11691, 1993.
- [47] K. Kopitzki, P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. B. G. Teubner Verlag, 1986.
- [48] C. Antoniak, J. Lindner, M. Farle. Magnetic anisotropy and its temperature dependence in iron-rich $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles. *Europhys. Lett.*, 70(2):250 – 256, 2005.
- [49] F. Bloch. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Z. Physik*, 61:206 – 219, 1930.
- [50] M. P. Sharrock. Time dependence of switching fields in magnetic recording media. *J. Appl. Phys.*, 76(10):6413 – 6418, 1994.
- [51] R. H. Victoria. Predicted Time Dependence of the Switching Field for Magnetic Materials. *Phys. Rev. Lett.*, 63(4):457 – 460, 1989.
- [52] Dajie Zhang, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis. Magnetization temperature dependence in iron nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 58(21):14167 – 14170, 1998.
- [53] G. Xiao, C.L. Chien. Temperature Dependence of spontaneous Magnetization of ultrafine Fe Particles Fe – SiO_2 granular Solids. *J. Appl. Phys.*, 61(8):3308 – 3310, 1987.
- [54] Ulf Wiedwald. *Interface Magnetism in Co/CoO core-shell nanoparticles and their transformation to pure metallic particles*. PhD thesis, Fachbereich Physik, Universität Duisburg-Essen, Oktober 2004.
- [55] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzler. Anisotropic superparamagnetism of monodisperse cobalt-platinum nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 67(224416), 2003.
- [56] U. Wiedwald, J. Lindner, M. Spasova, Z. Frait, M. Hilgendorff, M. Giersig und M. Farle. Frequency- and temperature-dependent Ferromagnetic Resonance of Co/CoO core-shell nanoparticles. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 818(M1.5.1), 2004.
- [57] H. Weinforth, A. Carl, E.F. Wassermann. Structural, electrical and magnetic properties of granular $\text{Co}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ films. *Phas. Trans.*, 77(1-2):201–215, january-february 2004.
- [58] E.P. Wohlfarth. Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles. *J. Appl. Phys.*, 29(3):595(L), january 1958.
- [59] P.E. Kelly, K. O. Grady, P.I. Mayo, R.W. Chantrell. Switching Mechanisms in Cobalt-Phosphorous Thin Films. *IEEE Trans. Mag.*, 25:3881 – 3883, 1989.
- [60] O. Henkel. Referenz entnommen aus P. E. Kelly et al. IEEE Trans. Mag., 25, 5 (1989). *Phys. Stat. Sol.*, 7:919, 1964.
- [61] Alexander Sukhov. Computersimulationen zur ferromagnetischen Resonanz von Nanoteilchen. Master's thesis, Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen, 2005.

- [62] A. Layadi. A theoretical investigation of the effect of the oblique anisotropy axis on the ferromagnetic resonance linewidth. *J. Appl. Phys.*, 86(3):1625, august 1999.
- [63] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München, 1988.
- [64] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig - Köln, 14 edition, 1994.
- [65] T.R. McGuire, J.A. Aboaf, E. Klokholm. Magnetic and transport properties of Co-Pt thin films. *J. Appl. Phys.*, 55(6):1951 – 1953, 1984.
- [66] R. Meckenstock. *Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Fe/Ag-Schichtsystemen mit der konventionellen und der orts aufgelösten ferromagnetischen Resonanz*. PhD thesis, Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum, 1997.
- [67] B. Heinrich, K.B. Urquhart, A.S. Arrott, J.F. Cochran, K. Myrtle, S.T. Purcell. Ferromagnetic-Resonance Study of Ultrathin bcc Fe(100) Films Grown Epitaxially on fcc Ag(100) Substrates. *Phys. Rev. Lett.*, 59(15):1756, october 1987.
- [68] L. van Hove. The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal. *Phys. Rev.*, 89(6):1189 – 1193, 1953.
- [69] J. H. Kim, J. S. Ahn, Jinsoo Kim, Min-Seok Park, S. I. Lee, E. J. Choi, S.-J. Oh. Photoemission and x-ray absorption study of $MgC_{1-x}Ni_3$. *Phys. Rev. B*, 66:172507, 2002.
- [70] A. Scherz. *Spin-dependent X-ray Absorption Spectroscopy in 3d-Transition Metals: Systematics and Applications*. PhD thesis, Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, 2003.
- [71] C. Kittel. Ferromagnetic Resonance. *Le Journal de Physique et le Radium*, 12:291, march 1951.
- [72] W. Grange, M. Maret, J.-P. Kappler, J. Vogel, A Fontaine, F. Petroff, G. Krill, A. Rogalev, J. Goulon, M. Finazzi, N.B. Brookes. Magnetocrystalline anisotropy in (111) CoPt₃ thin films probed by x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 58(10):6298, september 1998.
- [73] I. Galanakis, M. Alouani, H. Dreyssé. Calculated magnetic properties of low-dimensional systems: the AuCu- and AuCu₃-type ferromagnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, 242-245:27–32, 2002.
- [74] C. Ederer, M. Komelj, M. Fähnle, G. Schütz. Theory of induced magnetic moments and x-ray magnetic circular dichroism in Co-Pt multilayers. *Phys. Rev. B*, 66(094413):1 – 7, 2002.
- [75] H. Ebert, M Bartocletti. Spin and Orbital Polarized Relativistic Multiple Scattering Theory - with Applications to Fe, Co, Ni and Fe_xCo_{1-x}. *Sol. Stat. Com.*, 98(9):785 – 789, 1996.
- [76] Janis Kliava, René Berger. Size and shape distribution of magnetic nanoparticles in disordered systems: computer simulations of superparamagnetic resonance spectra. *J. Magn. Magn. Mat.*, 205:328 – 342, 1999.
- [77] F. J. Dyson. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect. *Phys. Rev.*, 98(2):349–359, april 1955.

- [78] G. Feher and A.F. Kip. Electron Spin Reonance in Metals. I. Experimental. *Phys. Rev.*, 98(2):337–348, april 1955.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Christian Raeder
Schemkesweg 27
47057 Duisburg

Geb. am 12. 11. 1967 in Dannenberg
ledig, deutsch

Ausbildung

08/1974–07/1986 Grundschule und Realschulabschluss in Braunschweig

08/1991–07/1994 Besuch des Braunschweig-Kollegs mit dem Abschluss der Hochschulreife

10/1994 Immatrikulation zum Studienfach Physik an der Technischen Universität Carolo Wilhelmina zu Braunschweig.

03/1998 Vordiplom im Fach Physik,

09/2002 Diplom im Fach Physik
Nebenfach: Philosophie.
Diplomarbeit über das Thema:
„Temperaturabhängige magnetische Resonanz an ferromagnetischen Nanopartikeln“

Seit 10/2002 Promotionsarbeit an der Universität Duisburg-Essen über
„Statische und dynamische magnetische Eigenschaften von CoPt_3 - Vom Volumenmaterial zum Nanopartikel“

03/1998–10/2005 Betreuung und Leitung von Praktika und Übungsgruppen in den Fächern Mathematik und Physik.

Sonstiges Vorträge im Rahmen der Diplomarbeit und Promotion bei den Frühjahrstagungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

Messzeiten im Rahmen der Promotion an der Großforschungseinrichtung Synchrotron-Strahlungsquelle in Lund/Schweden und am Institut für Physik an der Akademie der Wissenschaften in Prag/Tschechien.

Aufbau und Inbetriebnahme eines Mikrowellen-Spektroskopie-Messplatzes (ESR).

Teilnahme an internationalen Tagungen zur Festkörperphysik, Schwerpunkte: Magnetismus und Nanopartikel.

5. Dezember 2006

Danksagung

Diese Arbeit ist mit der Unterstützung vieler Personen entstanden, denen ich im Folgenden meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

Dem Leiter „meiner“ Arbeitsgruppe Herrn **Prof. Dr. Michael Farle** gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit diese Arbeit in einem professionellen Umfeld anfertigen zu können. Nicht zuletzt trug sein Beitrag zur freundschaftlichen Atmosphäre in einem internationalem Expertenteam dazu bei, stets fruchtbare und motivierende Diskussionen führen zu können.

Robert Ramchal und **Ulf Wiedwald** waren fachlich und persönlich eine große Stütze. Die gemeinsam verbrachte Zeit beschränkte sich nicht allein auf wissenschaftliche Belange, sondern erstreckte sich auch auf gemeinsame Freizeitaktivitäten, die mir stets viel Freude bereitet haben.

Jürgen Lindner hat durch seine hohe Motivationsfähigkeit und fachliche Kompetenz immer wieder dafür gesorgt, mich auf den richtigen Weg zu bringen. Fachliche Diskussionen mit ihm führten immer zu „Aha“-Erlebnissen, die mich in meiner Forschungsarbeit bestärkten.

Marina Spasova, **Axel Carl**, **Bernd Rellinghaus**, **Mehmet Acet** bildeten durch ihre Erfahrung in wissenschaftlichen Forschungsprojekten eine wertvolle Bereicherung. Bei Fragen zum Thema Magnetismus und Festkörperphysik stieß ich hier immer auf offene Ohren und kompetente Lösungsvorschläge.

Thomas Kebe, **Thorsten Krenke**, **Khalil Zakeri-Lori**, **Anastassia Trounova**, **Olga Dmitrieva**, **Daniela Sudfeld** und **Oliver Posth** trugen stets zu einer angenehmen und freundschaftlichen Atmosphäre bei und halfen mir sowohl durch fachliche Unterstützung als auch durch praktische Arbeiten.

Mario Brands, **Christoph Hassel** zögerten nicht, wenn es darum ging mich mit Proben zu versorgen und trugen durch die sorgfältige Anfertigung der metallischen Filme zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Michael Vennemann zeigte große Einsatzbereitschaft bei der Messung der XRD-Diffraktogramme und war außerdem eine große Hilfe bei Computerproblemen aller Art.

Ohne die begeisternde Motivation und die exzellente Expertise in Fragen der Elektronik, die **Horst Zähres** beim Aufbau des FMR-Spektrometers eingebracht hat, wäre es mir nicht möglich gewesen in angemessener Zeit die Messapparatur aufzubauen.

Dieter Schädel zeigte stets Interesse bei der Lösung feinmechanischer Probleme. Die ausführliche Auseinandersetzung mit den Problemen der Wissenschaftler macht ihn zu einem liebenswerten Kollegen.

Kilian Lenz von der FU Berlin konnte mir mit seiner FMR-Apparatur wertvolle Daten zu meinen frequenzabhängigen Spektren liefern. **Prof. Dr. Klaus Baberschke** vermittelte mir in anregenden Diskussionen viel von seiner Erfahrung in der ferromagnetischen Resonanz. Beiden gilt ebenso mein Dank für die schönen Tage während der gemeinsamen Ski-Urlaube.

Alexander Sukhov aus der Arbeitsgruppe von **Prof. Dr. Klaus Usadel** hat mit seinen numerischen Simulationen einen wesentlichen Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen, genauso wie Herr Usadel

selbst, der sich mit fachlicher Kompetenz meinen wissenschaftlichen Problemen widmete.

Jan Minár und **Prof. Dr. Hubert Ebert** danke ich für ihr Interesse und ihre Mitarbeit an meiner Arbeit, die ohne deren Beitrag nicht in diesem Umfang möglich gewesen wäre.

Elena Shevchenko lieferte mir die Initialzündung zum Thema meiner Arbeit durch die Bereitstellung der im Polymer gelösten Nanopartikel. Ihre innovative Idee zur Herstellung dieser Proben bildet den Grundstein der vorliegenden Dissertation.

Dr. Zdenek Frait ist *der* Ansprechpartner, wenn es um frequenzabhängige ferromagnetische Resonanz geht, seine Jahrzehnte umfassende Erfahrung in Messtechnik und Analyse von Absorptionsspektren ist von unschätzbarem Wert. Durch die Zusammenarbeit mit ihm und seinem Mitarbeiter **Dr. Ratislav Malych** erschloss sich mir das weite Spektrum der ferromagnetischen Resonanz im wörtlichen Sinne.

Ralf Meckenstock und **Detlef Spoddig** zeigten mir Möglichkeiten auf, die ferromagnetische Resonanz mit anderen als den konventionellen Methoden zu messen und trugen dadurch zur Erweiterung meines Erfahrungsschatzes bei.

Ulf König machte mir und nicht zuletzt der AG Farle ein großartiges Geschenk, indem er uns ein FMR-Spektrometer gratis vor die Haustür lieferte. Darüber hinaus stellte er uns seine fachlichen Fähigkeiten beim Aufbau desselben zur Verfügung.

Carolín Antoniák stellte durch kontinuierliches Hinterfragen und sorgfältigste Analyse der Röntgenabsorptionsspektren sicher, dass meine Ergebnisse auf einem soliden Grund stehen. Auch ihre Kenntnisse in Rechtsschreibung und Grammatik trugen zur Qualität dieser Arbeit bei. Insbesondere ist sie mir durch ihre persönliche und liebevolle Freundschaft ans Herz gewachsen.

Meinem langjährigen und guten Freund **Immo Schönián** danke ich für die Möglichkeit in seinem industriellen Betrieb meine handwerklichen Fähigkeiten zu vertiefen, die kollegiale Zusammenarbeit am praktischen Beispiel zu erfahren und die Möglichkeit zu haben, durch eigenständige Arbeit ein Teil meines Physikstudiums zu finanzieren.

Meinen Eltern **Monika Raeder** und **Wolfgang Raeder** sowie meiner lieben Großmutter **Helmy Splettstößer** ist diese Arbeit gewidmet. Deren familiäre, emotionale und vor allem finanzielle Unterstützung ist es zu verdanken, dass ich mein Interesse für die Physik ausleben und auf professionelle Standbeine stellen konnte.

Errata

Seite 11: angular \Rightarrow angular

Seite 12: CO \Rightarrow Co

Seite 12: applied \Rightarrow deposited

Seite 14: die Energiedichte \Rightarrow der anisotrope Anteil der freien Energiedichte

Seite 16: leichte Richtung der magnetischen Anisotropie \Rightarrow leichte Richtung der Magnetisierung

Seite 12: With assistance of the equation \Rightarrow With equation

Seite 16: die magnetischen Momente \Rightarrow die magnetischen Spinnmomente

Seite 17: über alle Paare aufsummiert werden \Rightarrow über alle Paare aufsummiert werden und durch das Volumen geteilt wird

Seite 18: hindeuten der Oberfläche \Rightarrow der Oberfläche hindeuten

Seite 18: ähnlich vor mit dem Unterschied \Rightarrow ähnlich vor, mit dem Unterschied

Seite 18: wachstumsinduzierte \Rightarrow wachstumsinduzierte

Seite 21: Berich \Rightarrow Bereich

Seite 21: $T_B = \frac{K_2}{30 \cdot k_B V_{SPM}} \Rightarrow T_B = \frac{K_{eff}}{30 \cdot k_B V_{SPM}}$

Seite 22: Achsenbeschriftung 3.8: $T_B[K] \Rightarrow T[K]$

Seite 22: Bildunterschrift 3.8: Gleichung 3.19, für $T = T_B \Rightarrow$ Gleichung 3.18, für $T = T_B$

Seite 27: $\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \Rightarrow \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\frac{\gamma}{\mu_0} \vec{M} \times \vec{B}_{eff}$

Seite 29:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \Rightarrow \frac{dM_x}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \Rightarrow \frac{dM_y}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \Rightarrow \frac{dM_z}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{aligned}$$

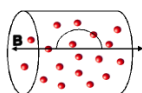
Seite 33: Achsenbeschriftung: Ordinate: P \Rightarrow absorbierte Leistung [w.E.]

Abszisse: $B - B_0 \Rightarrow$ Magnetfeld $B - B_0$ [Tesla]

Seite 35: Um die Verluste \Rightarrow Um die dielektrischen Verluste

Seite 45: gemessen mit Sekundärelektronenmikroskopie \Rightarrow gemessen mit Sekundärelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Seite 53: $a = \frac{k_B \ln(\tau/\tau_0)}{K_{eff} V} = 1/9.23 \Rightarrow a = \frac{k_B \ln(\tau/\tau_0)}{K_{eff} V} = 1/9.23 \cdot 1/K$



Seite 55: inset:

Seite 65: $\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2}(\gamma^2 B_{res}^2 + \gamma^2 \mu_0 M B_{res} + a) \Rightarrow \nu^2 = \frac{1}{4\pi^2}(\gamma^2 B_{res}^2 + \gamma^2 \mu_0 M B_{res})$

Seite 66: Bildüberschrift: 40 nm CoPt3 - Film, T = 300 K \Rightarrow 40 nm *CoPt*₃ - Film, T = 300 K

Seite 36: Elektronen in Rumpfniveaus angeregt \Rightarrow Elektronen aus Rumpfniveaus angeregt

Seite 36: Da diese Methode für verschiedene Bindungsenergien sensitiv ist, ist diese elementspezifisch \Rightarrow Elementspezifität erhält man dadurch, dass man die Photonenenergie auf einen spezifischen optischen Übergang abstimmt.

Seite 37: Die Spinerhaltung sorgt dafür, dass im Minoritätsband mehr Elektronen aufgenommen werden können als im Majoritätsband \Rightarrow Der Grundzustand ist unterschiedlich besetzt. Die Spinerhaltung ist wichtig, um diesen Unterschied für den XMCD nutzen zu können und später die Summenregeln anwenden zu können (ohne Spinerhaltung würden diese zusammenbrechen).

Seite 37: dann wird das Elektron in kernnahe Zustände absorbiert \Rightarrow das Elektron wird aus kernnahen Zuständen in einen unbesetzten Valenzzustand angeregt

Seite 37: Für ein Röntgenphoton mit Helizität +1 sind dann folgende Übergänge möglich \Rightarrow Für ein Röntgenphoton mit Helizität +1 sind dann folgende Übergänge (hier aus der $p_{1/2}$ Schale) möglich

Seite 37: Abb. 4.5 und Erläuterungen dazu \Rightarrow Die Ableitung des XMCD auf Basis der Übergangswahrscheinlichkeiten geht nicht davon aus, dass man eine Spinpolarisation im Anfangszustand, d.h. im Rumpfniveau hat! Ansonsten müsste man nämlich für die einzelnen m_J unterschiedliche Energieniveaus annehmen. Diese Energieaufspaltung gibt es zwar tatsächlich, sie wird aber bei der Behandlung des XMCD als kleiner Effekt vernachlässigt, da die dadurch bewirkte Niveaufspaltung viel kleiner als die Spin-Bahn-Aufspaltung ist. Wichtig ist hingegen die Spinpolarisation der angeregten Elektronen, die durch optische Orientierung mittels des zirkular polarisierten Lichts entsteht. Dieses ist wiederum nur möglich, weil die 2p Niveaus eine hohe Spin-Bahn-Wechselwirkung haben (siehe Aufspaltung $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$). Weiterhin wichtig ist die Spinaufspaltung im Valenzband, d.h. der magnetische Zustand, in den man die polarisierten Elektronen hineinsetzen muss. Die Funktion der der Spin-Bahn-Wechselwirkung wird eigentlich am deutlichsten in den ersten Experimenten von Schütz, die ja an der K-Schale stattfanden. Bei den s-Niveaus verschwindet die SB-Aufspaltung, also sollte man keinen XMCD sehen. Man findet aber doch ein Signal, wenn auch klein, weil die Spin-Bahn-Wechselwirkung aller am elektronischen Übergang beteiligten Zustände für die optische Orientierung verantwortlich ist. Im Falle der K-Schalen Absorption ist dann die Spin-Bahn-Wechselwirkung in den Valenzzuständen der maßgebliche Faktor.

Seite 38: Nur wenn diese Elektronen die Probe verlassen, findet eine *messbare* Absorption statt \Rightarrow Es findet natürlich immer eine Absorption statt, auch wenn die Elektronen den Kristall nicht verlassen. Sie kann dann nur nicht mit TEY gemessen werden.